

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

2010

Bc. DAVID BUŠA

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Obor: 3106T 011 Chemická technologie textilní

**VYUŽITÍ SOL-GEL TECHNIKY PŘI BARVENÍ
SUBSTRÁTU Z POLYPROPYLENOVÝCH VLÁKEN**

**USE OF SOL-GEL TECHNIQUE FOR DYEING
SUBSTRATE FROM POLYPROPYLENE FIBERS**

Vedoucí diplomové práce: Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Konzultant: Doc. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Rozsah práce:

Počet stran textu: 66

Počet obrázků: 49

Počet tabulek: 11

V Liberci dne: 14. 5. 2010

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá mikroenkapsulací částic barviva do anorganicko-organické hybridní vrstvy za účelem zkoušek povrchového barvení polypropylenových vláken. Práce je rozdělena na část teoretickou a experimentální. V teoretické části jsou popsány principy metody sol-gel a mikroenkapsulace.

Druhá část práce je zaměřena na vlastní experiment. Na upravené polypropylenové vzorky byla nanесena tenká vrstva s barvivem metodou sol-gel. Na vzorcích byly následně prováděny testy stálosti v prání, sublimační test a xenotest (stálost na světle). V závěru jsou zpracovány a zhodnoceny získané výsledky.

Klíčová slova: metoda sol-gel, mikroenkapsulace, hybridní polymer, tenká vrstva, stálost v prání, sublimace, stálost na světle, xenotest.

ANNOTATION

This diploma thesis deals with microencapsulation particles of dye in inorganic-organic hybrid layer. The thesis is divided into theoretical and experimental part. The theoretical part describes principles of sol-gel method and microencapsulation.

The second part of this work is focused on its own experiment. The modified polypropylene samples were applied with a thin layer of dye sol-gel method. The samples were then carried out tests - the durability of the washing, sublimation and xenotest (stability of the light). In conclusion, there are processed and evaluated the results obtained.

Key words: sol-gel method, hybrid polymers, microencapsulation, thin layer, stability in washing process, sublimation, stability into the light, xenotest.

PROHLÁŠENÍ

Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci dne 14. 5. 2010

.....
Bc. David Buša

PROHLÁŠENÍ K VYUŽITÍ VÝSLEDKŮ DP

Byl jsem seznámen s tím, že se na mou diplomovou práci plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo) a § 35 (o nevýdělečném užití díla k vnitřní potřebě školy).

Beru na vědomí, že TU v Liberci má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé práce a prohlašuji, že souhlasím s případným užitím mé práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užit své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TU v Liberci, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Datum: 14. 5. 2010

Podpis:

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl především poděkovat vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. za cenné rady, připomínky k práci a za odborné vedení při její tvorbě. Dále děkuji Ing. Josefu Dembickému Ph.D. za pomoc při řešení zadaných úkolů a za praktické rady k tématu, doc. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D., Ing. Janě Müllerové, Ph.D., Ing. Vladimíru Kovačičovi a Mgr. Veronice Zajíčové za pomoc při realizaci experimentů, Ing. Janu Grégrovi za realizaci strukturních modelů použitých sloučenin vizualizačním programem a v neposlední řadě rodině, přátelům a kamarádům za veškerou podporu během celého studia.

OBSAH

1 ÚVOD.....	11
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	12
2.1 Historie metody sol-gel	12
2.1.1 Metoda sol-gel	12
2.1.2 Obecný postup přípravy hybridních vrstev metodou sol-gel.....	14
2.1.3 Anorganické vrstvy – obecně jejich použití, příprava a vlastnosti	15
2.1.4 Anorganicko-organické vrstvy – obecně použití, příprava a vlastnosti.....	15
2.1.4.1 Uplatnění anorganicko-organických hybridních polymerů v textilu	16
2.2 Mikroenkapsulace.....	17
2.2.1 Úvod.....	17
2.2.1.1 Vývoj mikrokapsulí z hlediska vývoje	17
2.2.2 Rozdělení mikrokapsulí	18
2.2.3 Rozdělení částí mikrokapsule	19
2.2.3.1 Polymerní obal (polymerní schránka).....	19
2.2.3.2 Aktivní jádro	20
2.2.4 Obecná příprava mikrokapsulí.....	20
2.3 Chemické metody výroby.....	21
2.3.1 Polymerace.....	21
2.3.2 Disperzní polymerace	22
2.3.3 Suspenzní polymerace	22
2.3.4 Polykondenzace	23
2.4 Mechanické metody výroby	24
2.4.1 Extruze	24
2.4.2 Rozprašování	24
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	25
3.1 Specifikace použité tkaniny.....	25
3.1.1 Úprava plazmou	25
3.2 Příprava solu na bázi TMSPM	25
3.3 Výběr barviv.....	26
3.4 Rozdělení pokusů	29
3.5 Postup nanášení barevné vrstvy	29
3.6 Metody pro sledování vlastností vrstev.....	30

3.6.1 Stálost v praní	30
3.6.2 Sublimační test.....	31
3.6.3 Stálost na světle (xenotest)	32
3.6.5 Infračervená spektroskopie	32
3.6.6 Rastrovací elektronová mikroskopie	32
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	33
4.1 Polymerace solu na bázi TMSPM	33
4.2 Výsledky experimentů s různými barvivy	36
4.2.1 První série - Astrazon žlutý 5GL.....	36
3.1.1 Druhá série – Astrazon žlutý 5GL.....	44
3.1.2 Třetí série – Astrazon červený F3BL.....	50
3.1.3 Čtvrtá série – Astrazon violet F3L	57
4.3 Porovnání barviv.....	62
5 ZÁVĚR	63
6 LITERATURA.....	64

POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

BPO	dibenzoylperoxid
IPA	izopropylalkohol
MCI	mikrokapsule
ORMOCER	ORganically MOdified CERamics
ORMOSIL	ORganically MOdified SILicate
PAL	povrchově aktivní látka
PE	polyethylen
TMSPM	3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylát
TEOS	tetraethylorthosilikát
TMOS	tetramethylorthosilikát
PMMA	polymethylmethakrylát
MMA	methylmethakrylát

1 ÚVOD

S rozvojem chemicko-textilního průmyslu a v neposlední řadě také vědy jsou kladeny větší požadavky na inovaci materiálů a jejich vlastností. Oproti běžným výrobám, které jsou mnohonásobně vyšší, se z těchto „novinek“ stal prakticky nový obor. K výrobě je nutný speciální postup, což se odráží na ceně těchto výrobků. Některé ze speciálních materiálů vyžadují i netradiční postup výroby. Mezi nové a moderní úpravy povrchu textilií patří metoda sol-gel [1, 2] a mikroenkapsulace. Mezi výhody metody sol-gel patří možnost přípravy tenké vrstvy na substrát, ať jde o sklo, keramiku, kov a v neposlední řadě také textil.

Metoda sol-gel také dovoluje přípravu zcela nových typů hybridních anorganicko-organických polymerů ve formě vrstev. Do hybridních vrstev je možno mikroenkapsulovat vhodné barvivo a tento sol s barvivem následně nanést na substrát, v tomto případě na upravený polypropylen. Tato diplomová práce je zaměřena na zabudovávání částic barviva do anorganicko-organické vrstvy a sledování stálosti v praní, sublimaci a na světle (xenotest).

Teoretická část se zabývá seznámením se základními pojmy týkajícími se metody sol-gel a mikroenkapsulace.

Experimentální část se zabývá přípravou anorganicko-organických vrstev na bázi 3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylátu (TMSPM) s mikroenkapsulovanými textilními barvivy na polypropylenovou tkaninu, posuzováním stálosti připraveného materiálu a odolností vrstvy.

V závěru je vyhodnocení získaných výsledků a návrhy pro další diplomové práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie metody sol-gel

První anorganicko-organické polymery procesem sol-gel pod názvem ORMOCER (ORganically MODified CERamics) se vyvinuly v devadesátých letech minulého století v ústavu pro výzkum silikátů Fraunhofer–Institut für Silicatforschung [3]. Klasická metoda sol-gel však vznikla již v šedesátých letech, počátkem sedmdesátých let začal větší výzkum této metody a v osmdesátých letech nabyl takového rozsahu, že se začala konat samostatná sympózia o metodě sol-gel pro přípravu skel a oxidických vrstev na ně. Současně se také rozšířilo použití této metody i v oblasti keramiky [4, 5, 6].

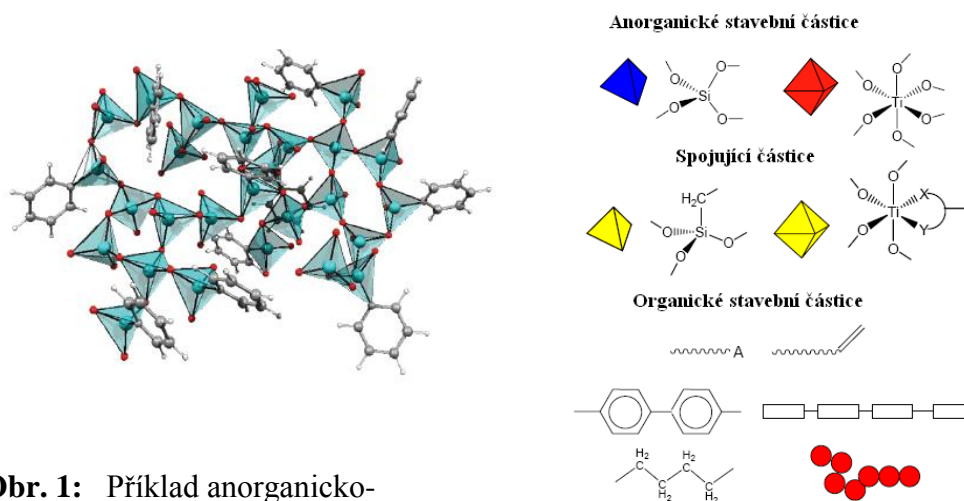
2.1.1 Metoda sol-gel

Pojmu „metoda sol-gel“ lze rozumět jako skupině postupů přípravy oxidických a příbuzných materiálů, jejichž hlavním znakem je homogenizace výchozích složek ve formě pravého roztoku, převod na sol a následně na gel při zachování jejich homogenity [7, 8]. Po odpaření rozpouštědla (přechodu na xerogel) je produkt tepelným zpracováním převeden na konečný skelný, skelně krystalický nebo čistě krystalický materiál [7, 9]. V případě anorganicko–organických materiálů jsou poměry složitější a ve vznikajícím polymeru jsou dvě sítě vzájemně propojené kovalentními vazbami.

Základem první sítě je anorganicky nebo organicky vázaný křemík a oxidické skupiny s dalšími kovy, např. (Al, Ti, Zr, atd.), přičemž každá tato skupina ovlivňuje jiné vlastnosti vrstvy. Obr. 1 a 2 jsou příklady anorganicko-organických materiálů a ukázky jednotlivých částí, ze kterých je možné vytvořit hybridní polymer [10].

Součástí anorganicko–organického materiálu je možné podle funkce rozdělit na tři základní části. První část je tvořena anorganickou sítí oxidu křemičitého, případně s dalšími oxidy kovů. Tato síť zaručuje tvrdost, chemickou a teplotní odolnost, vyšší měrnou hmotnost, vyšší index lomu a dobré optické vlastnosti. Druhou složkou je organická síť, která zajišťuje pružnost, houževnatost a chemickou odolnost proti vodě a anorganickým látkám. Propojení anorganické a organické složky je zprostředkováno alkylalkoxysilany, ve kterých je vazba Si – C a jsou blízké silikonům. Reaktivní organické skupiny vázané na křemík zajišťují propojení anorganické a organické sítě,

nereaktivní skupiny (methyl, fenyl apod.) mají vliv na hydrofilnost nebo hydrofobnost. Porovnání vlastností organických a anorganických materiálů je uvedeno v tab. 1.



Obr. 1: Příklad anorganicko-organického materiálu, molekulární spojení atomů křemíku, kyslíku a fenylů [10].

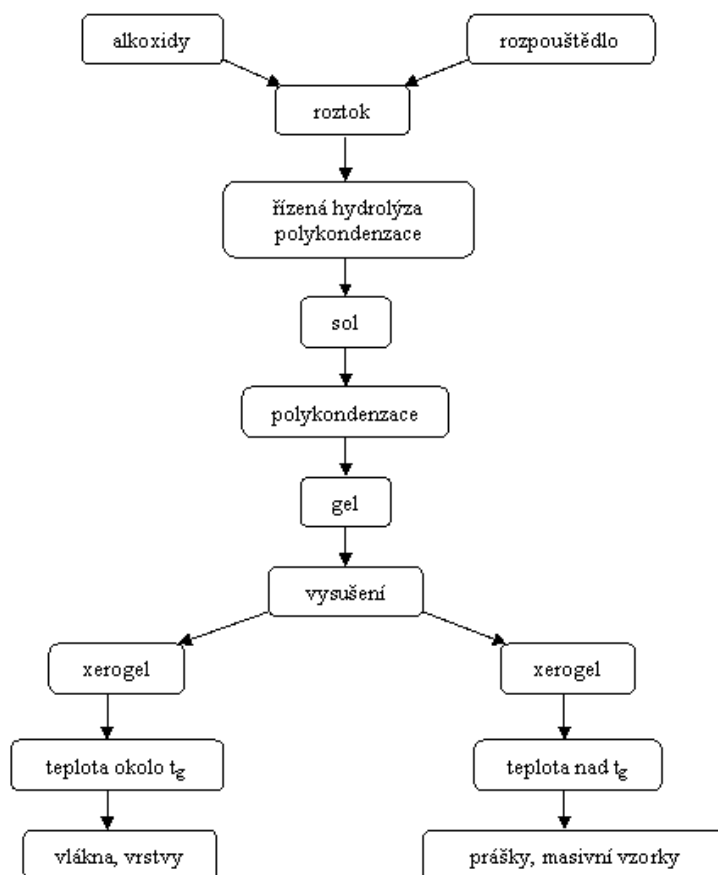
Obr. 2: Ukázka jednotlivých částí, ze kterých je možné vytvořit hybridní polymer [10].

Tab. 1: Porovnání vlastností organických a anorganických materiálů.

Vlastnosti	Organické materiály (polymery)	Anorganické materiály (sklo, keramika)
Chemická vazba	Kovalentní (C-C), van der Waalsova, vodíková vazba	kovalentní, iontová
Teplotní stabilita	nízká	vysoká
Hustota	nízká	vysoká
Index lomu	nízký	vysoký
Mechanické vlastnosti	elasticita kaučukovitost přizpůsobivost	tvrdost odolnost křehkost
Hydrofobicita	hydrofilní, nebo hydrofobní	hydrofilní

Na obr. 3 můžeme vidět základní schéma přípravy jednosložkových sol-gelových produktů. Všeobecný postup přípravy zahrnuje přípravu gelu, jeho sušení a následné

zpracování na konečný produkt. Poslední fáze zahrnuje široké spektrum metod, které se používají pro fyzikální nebo chemickou úpravu vlastností vysušených gelů.



Obr. 3: Postup přípravy materiálů metodou sol-gel vycházející z alkoxydů [8].

2.1.2 Obecný postup přípravy hybridních vrstev metodou sol-gel

Hybridní vrstva vznikne tak, že se nejprve roztok, kde je rozpuštěn alkoxyd v organickém rozpouštědle, smíchá s vypočítaným množstvím vody a katalyzátoru (kyseliny). Následuje polykondenzace za vzniku solu [8]. Tento sol lze nanášet na substrát, po odpaření většiny rozpouštědla vzniká gel. Při úplném vypaření rozpouštědla vzniká xerogel. Pro některé substráty jsou teploty potřebné pro dokonalé zhutnění čistě anorganických vrstev příliš vysoké (kolem 500 °C). Minimální teploty potřebné k fixaci anorganických vrstev v porézní formě na substrátech jsou kolem 180 °C, což vydrží

pouze některé plasty a textilie [11]. Například pro polypropylen jsou tyto teploty příliš vysoké.

2.1.3 Anorganické vrstvy – obecně jejich použití, příprava a vlastnosti

Tvorba povrchových anorganických vrstev na skle či jiných materiálech patří mezi nejdůležitější aplikace metody sol-gel. Cílem vrstev je modifikovat fyzikální, chemické nebo optické vlastnosti substrátu [8]. Vlastnosti systému závisí na mnoha faktorech jako je například teplota, doba reakce, pH roztoku nebo poměr voda : alkoxid. Pokud probíhá reakce v kyselém prostředí, tak vznikají dlouhé lineární řetězce. Spojování řetězců vede ke vzniku gelu. V zásaditém prostředí vznikají kratší řetězce, které vytvářejí shluky. Ke gelaci dochází spojením těchto shluků [8].

2.1.4 Anorganicko-organické vrstvy – obecně jejich použití, příprava a vlastnosti

První část přípravy anorganicko-organických hybridních vrstev se shoduje s přípravou anorganických vrstev. Nejprve se řízenou hydrolyzou a současně probíhající polykondenzací utváří základ anorganické sítě. Druhou částí přípravy je organické zesíťení, které vzniká během finálního tvrzení. V závislosti na povaze reaktivních organických skupin mohou být použity různé reakční typy [12, 13].

Anorganicko-organické hybridní materiály, známé pod názvy ORMOSIL [14], CERAMER [15] nebo ORMOCER [15], jsou používány jako vrstvy s originálními a vynikajícími vlastnostmi, které vycházejí z kombinace organického polymeru a anorganického materiálu. Místo methakrylátů lze použít i akryláty nebo epoxydové sloučeniny [16].

Prekursory používané pro přípravu anorganicko-organických materiálů mohou být rozděleny následovně [15,17]:

- I. Typ : formování anorganických silikátových sítí, založených na Si—O—Si vazbách (organicky nemodifikované Si alkoxidy, například TEOS nebo TMOS),

- II. typ: formování anorganických oxidických sítí, jiných než jen s vazbami Si—O—Si (například alkoxidy hliníku, titanu, zirkonia, cínu apod.),
- III. typ: modifikování anorganických sítí organickými (nereaktivními) funkčními členy (alkylalkoxysilany s nereaktivními organickými skupinami, např. methyl, fenyl apod.),
- IV. typ: utváření sekundárních organických sítí (organicky modifikované Si alkoxidy s reaktivními skupinami, například methakryl, vinyl nebo epoxyskupinami).

2.1.4.1 Uplatnění anorganicko-organických hybridních polymerů v textilu

Široký okruh aplikací nabízejí anorganicko-organické vrstvy i v textilním průmyslu. Mezi zajímavé aplikace v použití anorganicko-organických vrstev v textilu patří např. začleňování fotochromního barviva do polymerní vrstvy [18, 19]. Takto upravené textilie mění svou barevnost v závislosti na účincích UV záření. Dalšími příklady jsou mikroenkapsulace nanočástic stříbra nebo přímo barviva do hybridní vrstvy. Anorganické a anorganicko-organické vrstvy poskytují povrchy s vynikající odolností například proti abrazi, opotřebení a degradaci [20].

2.2 Mikroenkapsulace

2.2.1 Úvod

Při mikroenkapsulaci se vytváří polymerní schránka kolem kapky nebo částice materiálu, jádra, vznikne tzv. mikrokapsule (MICs). Definice MICs: částice kulovitého nebo nepravidelného tvaru, velikost je 50 až 2000 μm , případně větší. Složení MICs - polymerní základ (schránka, stěna, obal) a aktivní složka (jádro) [21, 22].

Význam mikrokapsulí je takový, že uvolněním jádra, kde jsou aktivní komponenty, je kontrolovatelné a řízené. Uvolnění aktivních složek z jádra může proběhnout okamžitě, za několik minut nebo až za několik měsíců. Stavba mikrokapsule však souvisí s uvolňováním aktivní látky. Hlavní kritéria jsou: chemická struktura, molární hmotnost polymeru, velikost částic apod. V některých případech však požadujeme, aby se mikrokapsule vůbec neuvolňovala a působila trvale (např. u barviv trvalou barevnost) [23].

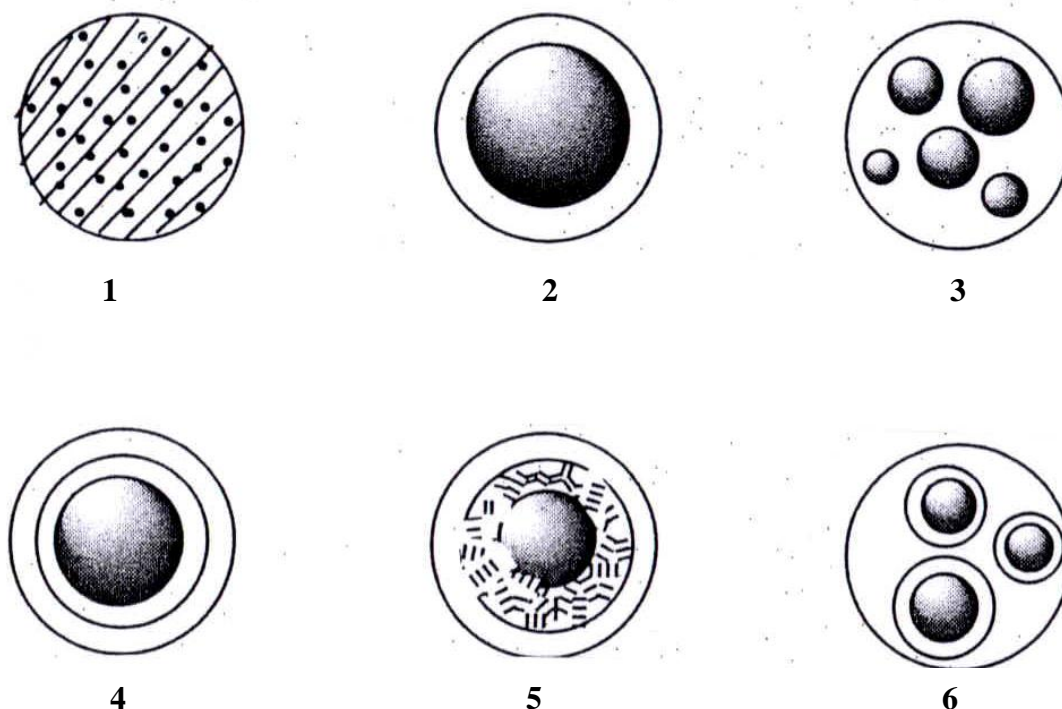
Mezi hlavní přednosti mikroenkapsulace patří zvýšení stability v okolním prostředí (např. vůči oxidaci) a zároveň i ochrana okolního prostředí (např. před zapáchajícími látkami), míšení nemísitelných materiálů (hydrofóbních a hydrofilních) atd. Největší výhodou mikroenkapsulovaného materiálu, jak již bylo řečeno, je možnost regulace jeho uvolňování [23].

2.2.1.1 Vývoj mikrokapsulí z hlediska vývoje

První vlna vývoje proběhla v sedmdesátých letech minulého století, při níž byla vyvinuta mikroenkapsulace barviv, antistatických přípravků a nehořlavých úprav. Druhá vlna přišla v devadesátých letech minulého století, kdy se mikroenkapsulace rozšířila o termochromní a fotochromní materiály, PCM (phase change materials) a antimikrobiální úpravy [24]. Uplatnění mikroenkapsulace je v široké řadě průmyslových odvětví. Uplatnění se nachází v textilním průmyslu, dále v potravinářství, zemědělství, papírenském průmyslu, stavebnictví, farmaceutickém průmyslu a medicíně, v chemickém průmyslu a při výrobě kosmetiky.

2.2.2 Rozdělení mikrokapsulí

Základní typy mikrokapsulí se dělí dle následujícího obr. 4. Jejich morfologie závisí na tom, jakým procesem a mechanismem mikrokapsule vznikly a určující je také charakteristika a vlastnosti použitých materiálů.



Obr. 4: Rozdělení typů mikrokapsulí [25].

- 1) Monolitický typ mikrokapsule, vyznačuje se bodovým rozložením aktivní komponenty v polymerní matrici.
- 2) Jednojaderný typ mikrokapsule, lze také pojmenovat mikrokapsule jádro-obal. Jádro je zřetelně odděleno od obalu. Je to nejběžnější a nejzákladnější typ mikrokapsule.
- 3) Vícejaderný typ mikrokapsule. Tento typ obsahuje více jednotlivých oddělených jader. Tyto jádra se mohou skládat ze dvou či více druhů aktivních komponent.
- 4) Dvoustěnný typ mikrokapsule. Skládá se ze dvou či více rozdílných polymerních obalů. Jeden druh polymeru může také v tomto případě tvořit polymerní matrici a jeden či více polymerů pak tvoří polymerní obal.
- 5) Dvoujaderný typ mikrokapsule. Jádro tvoří dvě nebo více různých aktivních komponent. Je důležité rozlišovat mezi vícejaderným a dvoujaderným typem. V tomto případě nejsou jednotlivá jádra rozmístěna v polymerní matrici, ale jedno jádro obklopuje druhé.

6) Speciální případ typu mikroenkapsule. Jedná se o zajímavý případ, kdy jsou uvnitř jedné mikrokapsule mikroenkapsulovány ještě další mikrokapsule o menší velikosti.

2.2.3 Rozdělení částí mikrokapsule

2.2.3.1 Polymerní obal (polymerní schránka)

Polymerní obal nebo-li schránka mikrokapsule může být složena z přírodních i syntetických polymerů. Kritéria pro výběr vhodného polymeru tvořící schránku jsou [21, 26]:

- Hodnota HLB (hydrophilic - lipophilic balance) – kompatibilita s materiálem jádra,
- rozpustnost v rozpouštědle vhodném pro výrobní proces,
- chemická struktura a reaktivita,
- krystalinita, elasticita, teplota měknutí, teplotní odolnost,
- požitelnost, toxicita, biodegradabilita,
- permeabilita vůči vlhkosti, difúze aktivních složek,
- cena použitých rozpouštědel a přísad.

Tato kritéria se vztahují na přírodní i syntetické polymery [26]. Kompatibilita jádra se směsí monomerů používaných pro mikroenkapsulaci polykondenzací nebo polymerací je stejně důležitá, jako kompatibilita se vzniklým polymerem.

Materiál jádra lze předupravit z důvodu, aby byl více kompatibilní s monomerem či polymerem. Ne všechny druhy syntetických polymerů lze použít na mikroenkapsulaci. Některé polymery jsou více vhodné než jiné. Základním kritériem je schopnost polymeru adsorbovat se na aktivní látku tvořící jádro. Princip kompatibility polymer-jádro může být chápán jako možné fyzikálně-chemické interakce (iontové, vodíkové můstky). Většinou se používají hydrofilní polymery pro hydrofilní jádra a naopak. Nejdůležitější je podmínka, aby k sobě měly obal a jádro určitou afinitu.

Dalším důležitým kritériem je vhodnost daného polymeru. Např. polymery používané v potravinářství účely musí být požitelné, netoxické a zdravotně

nezávadné, polymery používané v zemědělství musí být ekologické, apod. Polymerní obal musí mít rovněž požadované chemické a mechanické vlastnosti. Nutná je stabilita, elasticita, pevnost, schopnost neporušit se během výroby, a další vlastnosti související s účelem použití [26].

2.2.3.2 Aktivní jádro

Jádro, neboli aktivní komponenta, lze také nazvat mikroenkapsulovaný materiál. Mikroenkapsulovat se dá prakticky neomezené množství látek, a to ve všech třech skupenství, avšak každé za jiných podmínek. Materiál jádra je také často mikroenkapsulován ve formě roztoku, emulze nebo suspenze, musí se však jádro a obal snést. Snášlivost je ovlivněna použitým druhem rozpouštědla, pH a teplotou.

V monolitických MICs je materiál jádra rovnoměrně (nebo náhodně) rozprostřen v polymeru (matrix). V ostatních typech MICs jsou míra difúze a způsob uvolňování aktivní látky silně závislé na velikosti jader. Při konstantní tloušťce stěny jsou tyto vlastnosti přímo úměrné velikosti povrchu. Podle toho tedy čím menší je velikost jader, tím rychlejší je difúze aktivní látky [21, 26].

Typické příklady mikroenkapsulovaných látek:

- Chemikálie pro psaní a potisk (barviva, pigmenty),
- adheziva (monomery, polymery, rozpouštědla),
- zemědělské přípravky (hnojiva, herbicidy, insekticidy),
- léčiva, proteiny, vakcíny,
- kontrastní látky pro diagnózu (magnetit, síran barnatý),
- potravinářské přísady (dochucovadla, stabilizátory).

2.2.4 Obecná příprava mikrokapsulí

Proces mikroenkapsulace zahrnuje v první řadě polymerizační reakci nebo výrobu předem připraveného polymeru, v druhé řadě techniku, kterou se polymer zformuje

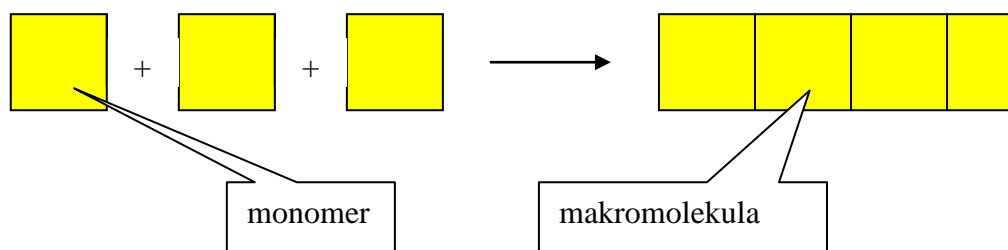
okolo jádra. Z provozního hlediska jsou mikroenkapsulační metody členěny na chemické, fyzikálně-chemické a mechanické procesy.

Do chemických procesů se řadí polymerace a polykondenzace, při kterých je schránka tvořena ze vznikajících polymerů. Při chemicko-fyzikálních metodách je schránka tvořena z předem vyrobených polymerů pomocí takových procesů jako jsou odstranění rozpouštědla, gelace atd. [27]. Mezi mechanické metody patří: extruze a rozprašování.

2.3 Chemické metody výroby

Mikroenkapsulace chemickými metodami zahrnuje suspenzní, emulzní a disperzní polymeraci a polykondenzaci. Těmito metodami lze připravit monolitické, jednojaderné i vícejaderné mikrokapsule [28]. Schéma polymerace je znázorněno na obr. 5, obr. 6 představuje schéma suspenzní polymerace, na obr. 7 je schéma polykondenzace a na obr. 8 je schéma principu tvorby MICs polykondenzací na fázovém rozhraní.

2.3.1 Polymerace



Obr. 5: Polymerace – spojování monomerů v makromolekulu.

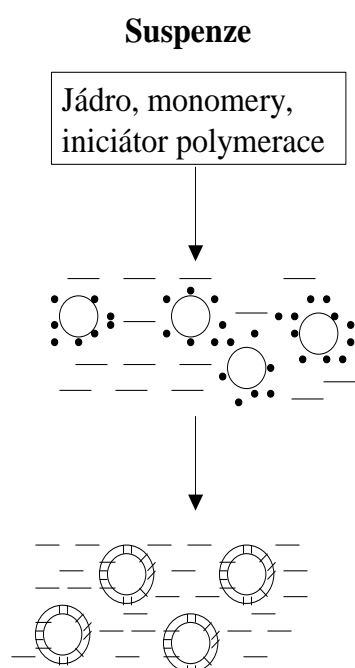
Během disperzní polymerace je jádro včleněno nebo obaleno právě vznikajícím polymerem, proto bývá tato polymerace někdy nazývána jako polymerace „in situ“ (tj. na místě) [28]. Polymerace je řetězová chemická reakce velkého počtu monomerů, při níž vznikají dlouhé makromolekuly polymeru. Při polymeraci se nevytvářejí žádné vedlejší chemické produkty, jako je např. voda. Polymer má stejné chemické složení

jako monomer. Produktem polymerace je makromolekulární řetězec, který narůstá do své délky ve velmi krátké době. Rozlišujeme polymeraci radikálovou, iontovou a koordinační. Rychlost polymerace a velikost vznikajících makromolekul je dána rychlostmi jednotlivých dílčích dějů, ze kterých se proces polymerace skládá – z počátku reakce (iniciace), jejího růstu (propagace) a ukončení (terminace).

2.3.2 Disperzní polymerace

Roztoková nebo-li disperzní polymerace se používá tehdy, když se nerozpouští vznikající monomer ve výchozím monomeru. Roztoková polymerace vzniká tak, že se k monomeru přidá vhodné rozpouštědlo a následně vznikne polymerní roztok. Je to způsob provádění iontových i radikálových polymerací. V případě disperzní (i suspenzní) polymerace je jádro včleněno nebo obaleno právě vznikajícím polymerem, proto bývají tyto polymerace někdy nazývány jako polymerace „in situ“ (tj. na místě) [28].

2.3.3 Suspenzní polymerace

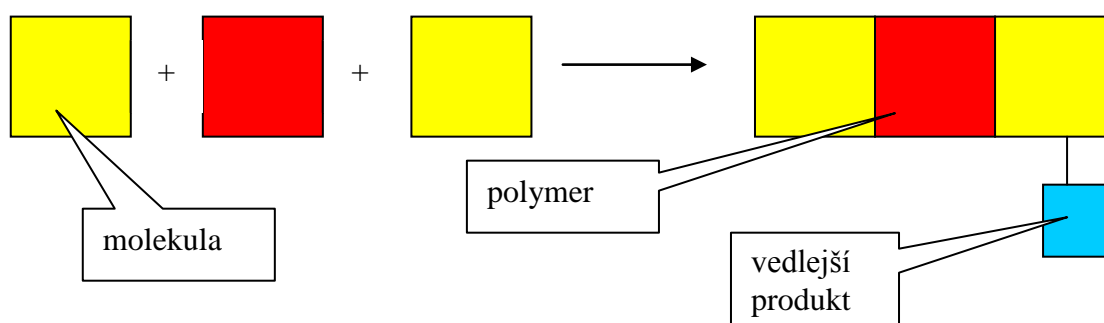


Během suspenzní polymerace monomer polymeruje radikálově. Monomer obsahující iniciátor se rozptýlí mícháním ve vodě na malé částčky. S postupující přeměnou monomeru na polymer stoupá viskozita a lepkavost částček a stoupá nebezpečí jejich slepení ve velké shluky. Tomu lze předejít přidáním dalším přídatných látek [21, 27].

Obr. 6: Znázornění mikrokapsulí vytvořených suspenzní polymerací [21].

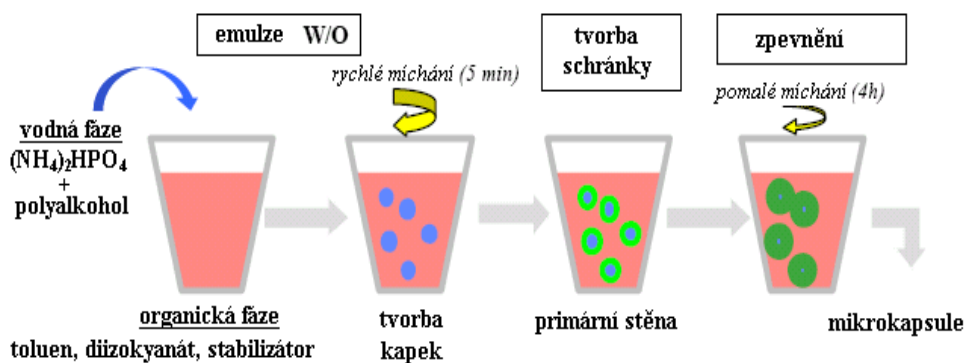
Důležité je rovnoměrné rozptýlení částic jádra - mixováním, jehož účelem je rozptýlení částic v nemísitelné kapalině. Tímto způsobem lze vyrobit monolitické, jednojaderné i vícejaderné mikrokapsule. Vlastnosti výsledného produktu závisí mimo jiné právě na rychlosti míchání [27].

2.3.4 Polykondenzace



Obr. 7: Schéma polykondenzace.

Polykondenzace je řetězová chemická reakce velkého počtu různých monomerů, při níž vznikají dlouhé makromolekuly polymeru. Při polykondenzaci se vytvářejí oproti polymeraci vedlejší chemické produkty, jako je např. voda. Polykondenzací lze připravit mikrokapsule obsahující léčiva nebo herbicidy. Polykondenzace na fázovém rozhraní je polymerace dvou komplementárních monomerů na rozhraní dvou nemísitelných kapalin [21].



Obr. 8: Princip tvorby MICs polykondenzací na fázovém rozhraní [27].

2.4 Mechanické metody výroby

2.4.1 Extruze

Technologie jednoduché extruze je zahrnuta v široké řadě různých způsobů přípravy mikroenkapsulovaných produktů [29, 30]. V laboratoři lze jako zařízení pro extruzi použít injekční stříkačku (generátor kapek) a lázeň pro zpevnění kapek. Obvykle se takto vyrábějí MICs typu matrix. Zpevnění tekutých mikrokapek a jejich přeměny v pevné MICs je možné docílit různými mechanismy např.: emulgace taveniny v lázni a ochlazení, gelace, extrakce a odpaření rozpouštědla. Do lázně pro zpevnění kapek se obvykle přidává malé množství vhodného stabilizátoru kapek, kvůli zabránění nebo omezení koagulace výsledných MICs [31].

2.4.2 Rozprašování

Mikroenkapsulace rozprašováním a sušením zahrnuje dispergaci materiálu jádra v polymerním roztoku a následné rozprášení směsi do horké komory. To vede k odpaření polymerního rozpouštědla a vzniku monolitických MICs [31].

Rozprašovaný materiál se připravuje smícháním materiálu jádra s polymerním roztokem za přítomnosti PAL (dispergační činidlo). Rozprášení směsi do horké komory má za následek vznik mikrokapek polymerního roztoku obsahujícího aktivní látku. V komoře uvolní mikropapky rozpouštědlo do horkého vzduchu, který je vháněn ve stejném směru jako mikropapky. Výsledné MICs jsou potom transportovány do separátoru [32].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Specifikace použité tkaniny

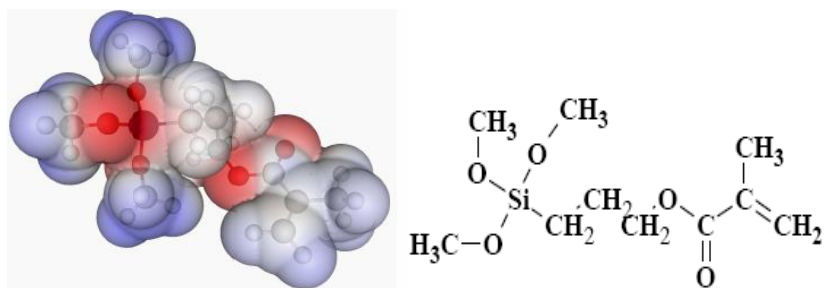
Pro experimenty byla použita 100%ní polypropylenová tkanina, druh 140 GA690200, výrobcem je Hedva, a. s. Moravská Třebová a byla poskytnuta ze skladu Katedry textilní chemie TUL. Polypropylenová tkanina byla nastříhána na vzorky o velikosti 2x4 cm a tyto vzorky byly smočeny v dichlormethanu po dobu asi 5 minut. Po vyjmutí byl zbytek dichlormethanu ponechán volně odpařit. Tato předúprava byla nutná k tomu, aby se odstranily veškeré nečistoty, zejména organické nečistoty.

3.1.1 Úprava plazmou

Na polovině vyčištěných vzorků se prováděla plazmatická úprava pomocí plazmochemického reaktoru, model DSCBD A4-LIN, po dobu 1 minuty z líce a 1 minuty z rubu. Po plazmatické úpravě ihned probíhalo nanášení barevné vrstvy. V závěru se porovnával účinek plazmy na vzorcích oproti neupraveným vzorkům.

3.2 Příprava solu na bázi TMSPM

Základem pro přípravu solu byl TMSPM (3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylát). Jeho chemický vzorec a struktura molekuly jsou uvedeny na obr. 9 [33]. Přípravu solu provedla Mgr. Veronika Zajícová na Katedře chemie TUL.

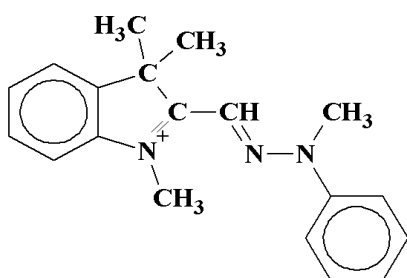


Obr. 9: Molekula a chemický vzorec TMSPM [33].

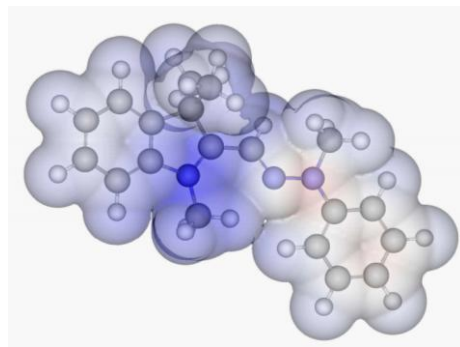
Princip přípravy solu spočíval v rozpuštění TMSPM v polovině potřebného množství IPA a rozpuštění ostatních složek (voda, HCl, BPO) v druhé polovině potřebného množství IPA. Poté byly oba roztoky za intenzivního míchání smíchány. Vzniklý sol byl zahříván za varu pod zpětným chladičem po dobu 30 min a po této době byl sol ochlazen. Část hotového solu byla zředěna s IPA v poměru 1:4. Sol byl označen jako AC4.

3.3 Výběr barviv

Při experimentech se používala Astrazonová kationaktivní barviva, která jsou dobře rozpustná v IPA. Konkrétně se jednalo o žluté barvivo s označením Astrazon žlutý 5GL, červené barvivo s označením Astrazon červený F3BL a fialové barvivo s označením Astrazon violet F3L. Struktury molekul a vzorce použitých barviv jsou uvedeny na obr. 10 až 15. Použitá kationaktivní barviva byla překrystalizována 2x vlažnou vodou a 1x IPA z důvodu vyčištění.

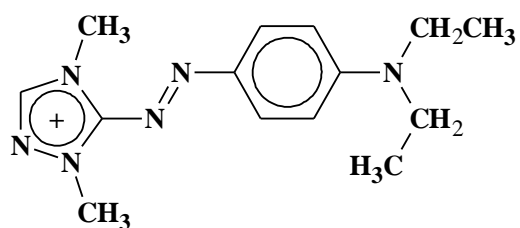


Obr. 10: Vzorec molekuly barviva Astrazon žlutý 5GL [33].

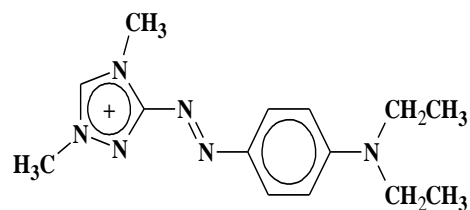


Obr. 11: Molekula barviva Astrazon žlutý 5GL [33].

1. složka (6 dílů)

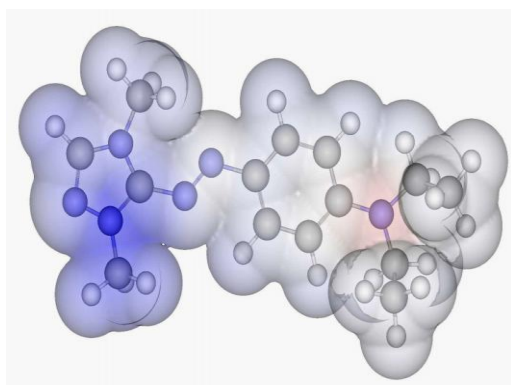


2. složka (1 díl)

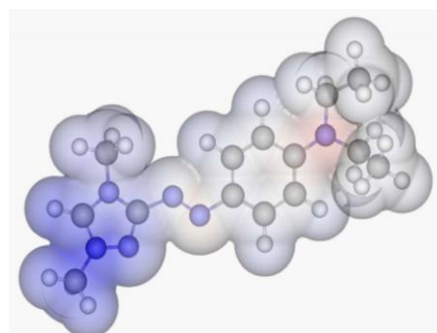


Obr. 12: Vzorec molekuly barviva Astrazon červen F3BL [33].

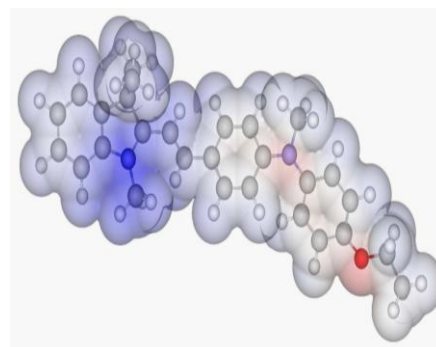
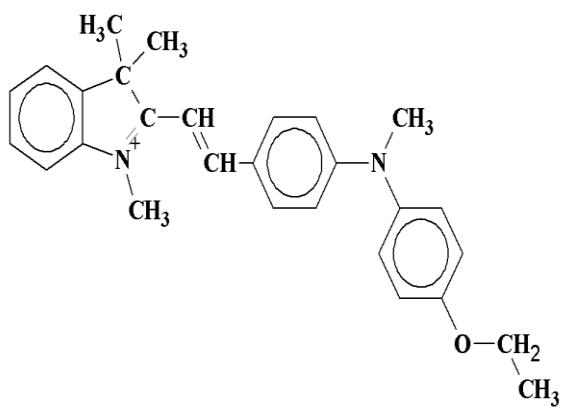
1. složka



2. složka



Obr. 13: Molekuly barviva Astrazon červen F3BL [33].



Obr. 15: Molekula barviva Astrazon violet F3L [33].

Obr. 14: Vzorec molekuly barviva Astrazon violet F3L [33].

V první sérii pokusů s barvivem Astrazon žlutý 5GL byla připravena koncentrační řada podle tab. 2.

Tab. 2: Navážka barviva Astrazon žlutý 5GL.

č. vzorku	barvivo (g)	IPA (ml)	AC4 (ml)
1	0,01325	40	10
2	0,0625	40	10
3	0,125	40	10
4	0,25	40	10
5	0,5	40	10

V druhé, třetí a čtvrté sérii pokusů s barvivem byly připraveny nasycené nebo téměř nasycené roztoky barviv v IPA a ty byly následně ředěny podle tab. 3.

Roztok barviva Astrazon žlutý 5GL byl připraven tak, že se navážilo 150 mg barviva a rozpouštělo se ve 200 ml IPA po dobu 75 minut v ultrazvukové lázni.

Roztok barviva Astrazon červený F3BL byl připraven tak, že se postupně přidalo 80 mg barviva do 200 ml IPA a celková doba působení ultrazvukové lázně byla 110 min.

Roztok barviva Astrazon violetový F3L byl připraven tak, že se navážilo 30 mg barviva, které se rozpouštělo ve 200 ml IPA po dobu 75 minut v ultrazvukové lázni.

Přípravu roztoků barviv provedla Mgr. Veronika Zajícová na Katedře chemie TUL.

Tab. 3: Ředění nasyceného roztoku barviva.

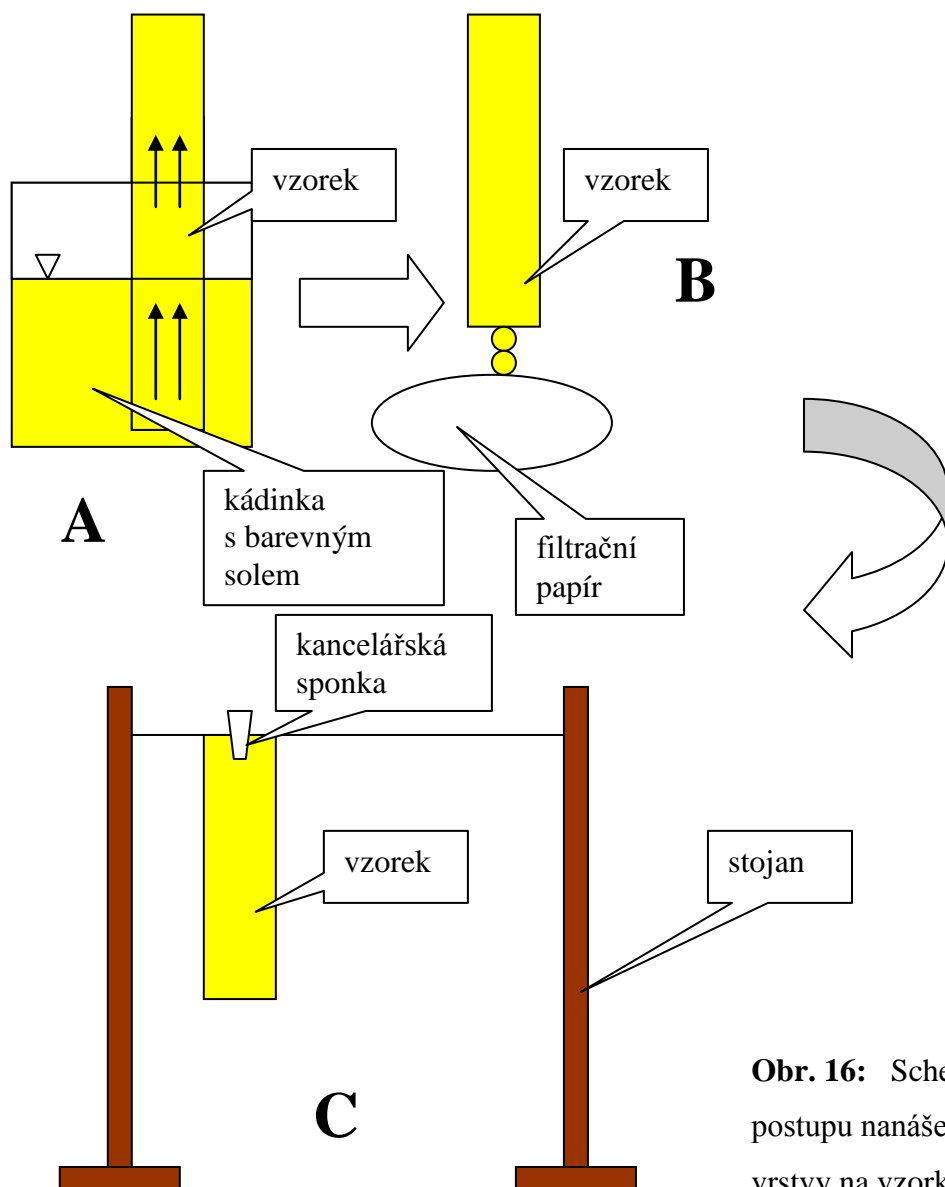
č. vzorku	AC4 (ml)	roztok barviva/IPA
1	10 ml	5 ml roztoku + 35 ml IPA
2	10 ml	10 ml roztoku + 30 ml IPA
3	10 ml	20 ml roztoku + 20 ml IPA
4	10 ml	30 ml roztoku + 10 ml IPA
5	10 ml	40 ml barviva

3.4 Rozdělení pokusů

Pokusy se dělí na dvě skupiny, a to na pokusy se vzorky, které byly upravené plazmou a na vzorky, které nebyly upraveny. Každý pokus má 5 vzorků. Vzorek 1 má vždy nejnižší koncentraci barviva a vzorek 5 má koncentraci nejvyšší. Byly použity tři výše uvedené druhy barviv. Začínalo se s barvou Astrazon žlutý 5GL, dále Astrazon červený F3BL a nakonec Astrazon violet F3L. Žlutý se připravovala dvěma způsoby, červený a violet pouze jedním způsobem. Konkrétní poměry jsou uvedeny v tab. 2 a 3.

3.5 Postup nanášení barevné vrstvy

Na vzorky upravené dichlormetanem se ihned nanášela barevná vrstva ze solu AC4 + barviva. Při aplikaci solu na substrát se používaly gumové rukavice, aby nedošlo k znehodnocení čistých vzorků. Každý vzorek se uchopil pinzetou, která byla vždy před a po barvení opláchnuta v IPA. Vzorek se ponořil do solu s barvivem po dobu 1 minuty (obr. 16A), následně po vyjmutí se kapka na spodní straně vzorku osušila filtračním papírem (obr. 16B). Tento vzorek se upnul na provázek kancelářskou sponkou a byl ponechán 30 minut volně v laboratoři (obr. 16C). Po 30ti minutách se vzorek vložil do přehřáté sušárny VENTICELL, výrobce BMT (Brněnská Medicínská Technika a. s.), kde byl ponechán 3 h při teplotě 80 °C. Nakonec se vzorky vyndaly a uzavřely do PE sáčků.



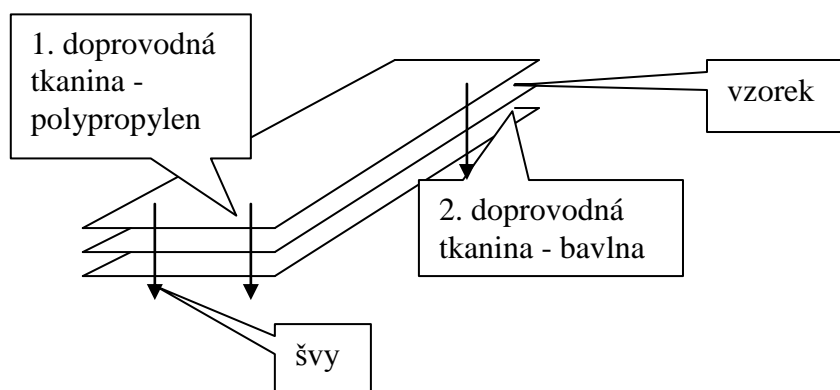
Obr. 16: Schéma postupu nanášení barevné vrstvy na vzorky.

3.6 Metody pro sledování vlastností vrstev

3.6.1 Stálost v praní

Postupovalo se dle normy ČSN EN ISO 105-C06 (80 0123) [34]. Obr. 17 představuje znázornění vzorku při praní. Vzorek byl prán se dvěma doprovodnými tkaninami (polypropylen a bavlna), na vodní lázni, typ 1032 od firmy GFL. Pralo se za

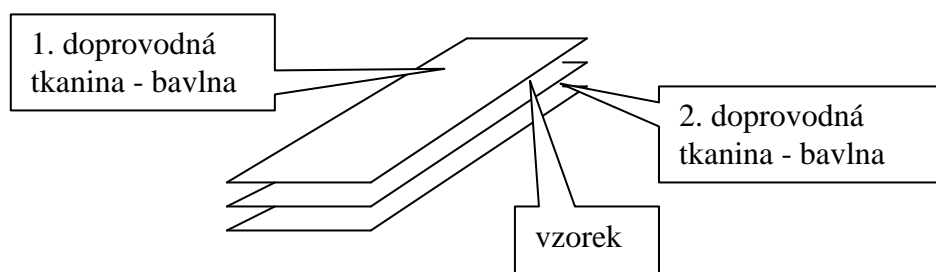
konstantní teploty 40 °C, po dobu 30 min, poměr lázně byl 1 : 50 a byl použit komerční prací prášek o koncentraci 5 g/l. Po vyjmutí z lázně byly vzorky usušeny a následně zhodnoceny podle šedé stupnice.



Obr. 17: Znázornění vzorku při praní.

3.6.2 Sublimační test

Tento test probíhal dle normy ČSN EN ISO 105-P01 (80 0149) [35], s modifikovanými podmínkami na sublimačním přístroji M247A SCORCH TESTER od firmy SDL ATLAS. Obr. 18 představuje znázornění vzorku při sublimaci. Byla nastavena teplota 100 °C na 1 hodinu. Při testu byly použity 2 doprovodné tkaniny (bavlna a bavlna), následovalo posouzení podle šedé stupnice.



Obr. 18: Znázornění vzorku při sublimaci.

3.6.3 Stálost na světle (xenotest)

Test probíhal na přístroji Xenotest 1200 od firmy SDL ATLAS dle normy ČSN EN ISO 105-B02 (80 0147) [36] ve dvou fázích. První fáze spočívala v osvětlení vzorků po dobu 24 hodin. Druhá fáze bylo hodnocení podle šedé stupnice.

3.6.5 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie se používá hlavně pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin. Spektrometr měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem v oblasti vlností 4000 až 200 cm^{-1} . V této oblasti mají absorpční pásy různé organické i anorganické funkční skupiny (např. $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $=\text{N}-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ aj.). Pomocí digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku [37].

Měření vzorků a jejich vyhodnocení bylo provedeno pomocí přístroje Spectrum-One firmy Perkin-Elmer na Katedře chemie TUL Ing. Janou Müllerovou, Ph.D.

3.6.6 Rastrovací elektronová mikroskopie

Interakcí elektronového svazku s povrchem pozorovaného objektu vznikají sekundární elektrony (zároveň s odraženými elektrony), které po detekci a zesílení modulují jas elektronového paprsku v pozorovací obrazovce, takže na obrazovce vznikne obraz odpovídající povrchu pozorovaného vzorku. Sekundární elektrony zdůrazňují povrchové nerovnosti a reliéf povrchu. Naproti tomu zpětně odražené elektrony rozlišují průměrné atomové číslo ve snímkovaném místě a světlejší oblast znamená přítomnost těžších prvků.

Rozlišovací schopnost se u rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) pohybuje podle použitého urychlovacího napětí a zvětšení řádově v 10^1 nm. Klasický SEM pracuje s vakuem min. 10^{-2} Pa a ve většině případů je nutno použít speciální přípravy preparátů, zejména jeho naprášení kovem pro odvod elektrického náboje [38].

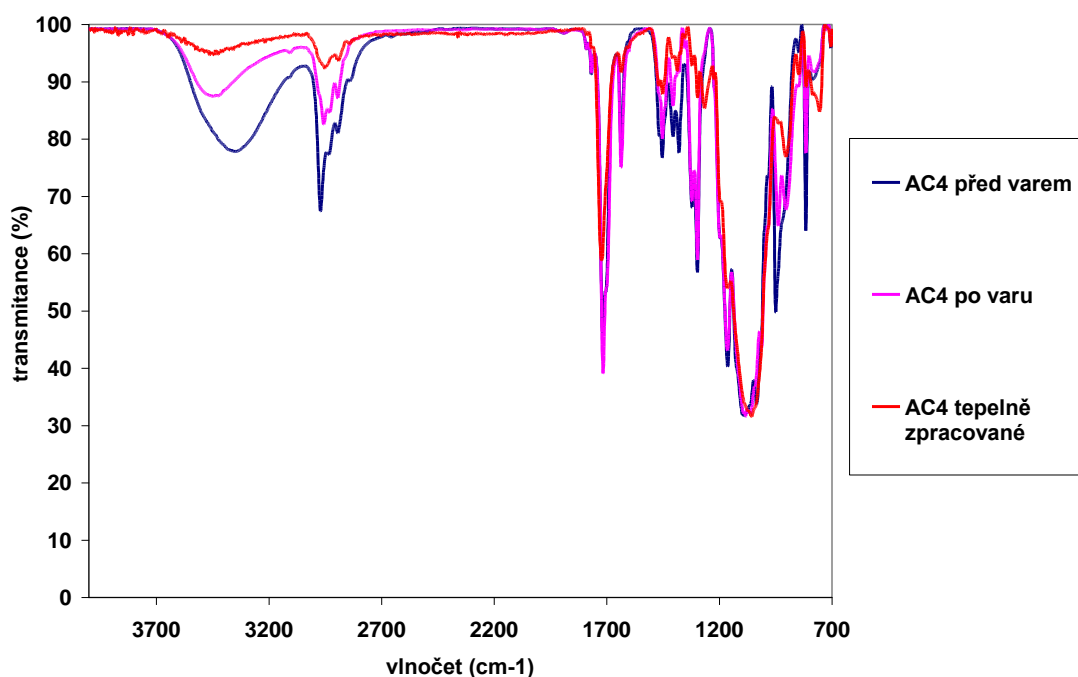
Zhotovení snímků na rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA na Katedře materiálů TUL provedl Ing. Vladimír Kovačič.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

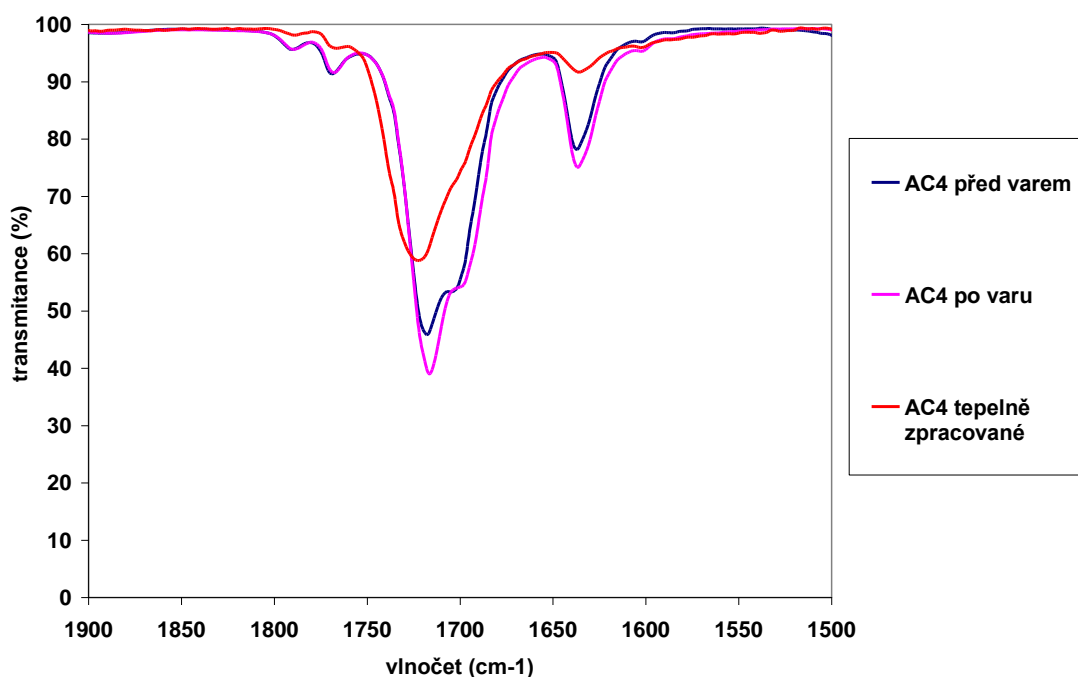
4.1 Polymerace solu na bázi TMSPM

IR spektra připravených produktů (graf 1 a graf 2) ukazují měnící se počet dvojných vazeb a změnu charakteru pásů karbonylové skupiny dokazujících vznik hybridního polymeru během tepelného zpracování. Tento připravený hybridní polymer byl následně využit k mikroenkapsulaci vybraných barviv.

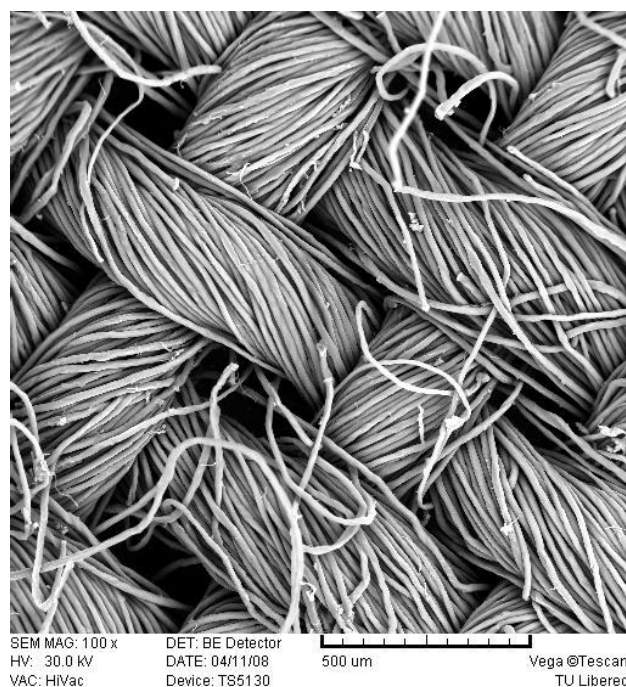
Kvalita připravených hybridních vrstev na textilií je dobře patrná z obr. 19 až 21 z rastrovacího elektronového mikroskopu. Vrstva je pravidelná a pouze v některých místech tvoří můstky mezi polypropylenovými vlákny a tím je mírně slepuje. Na obrázku 19 je vidět tkanina z polypropylenu s vrstvou AC4 v malém zvětšení, na obr. 20 je vidět detail příze a je zde vidět nanesená zpolymerovaná vrstva. Obr. 21 znázorňuje detail dvou vláken slepených zpolymerovanou vrstvou.



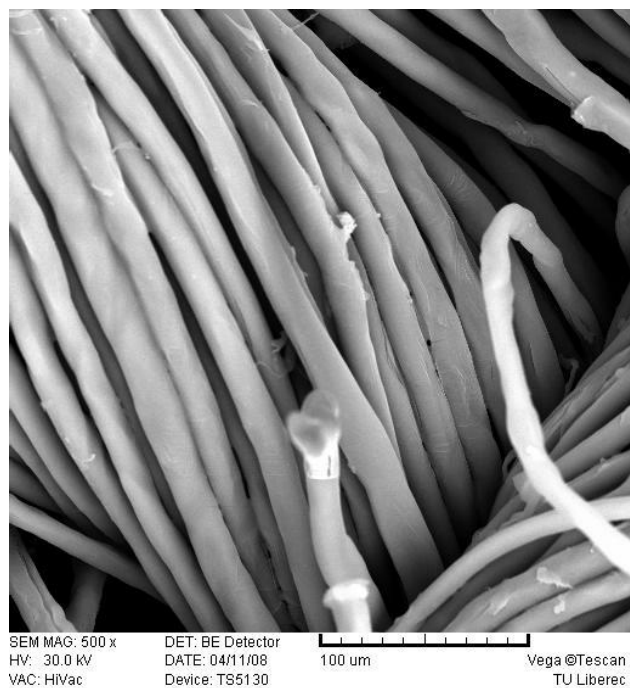
Graf 1: Polymerace solu AC4 na bázi TMSPM, přehledné IR spektrum.



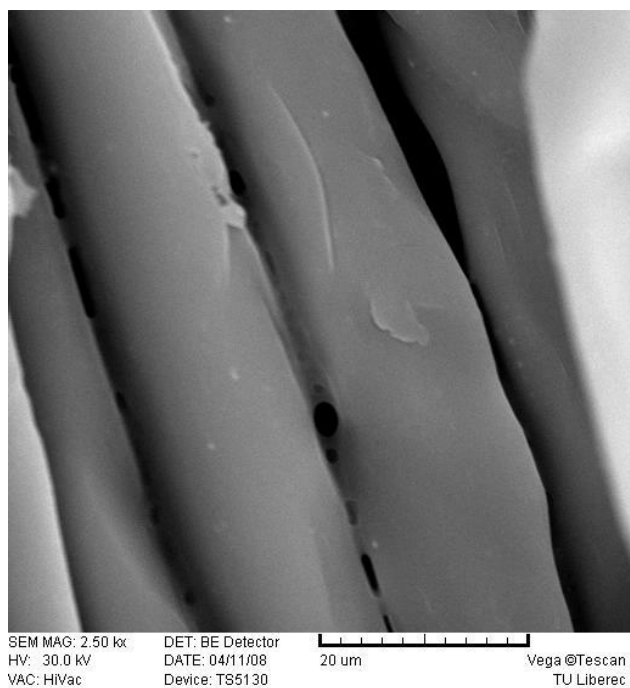
Graf 2: Polymerace solu AC4 na bázi TMSPM, detail v oblasti 1500 až 1900 cm^{-1} .
Přiřazení pásů: 1635 cm^{-1} – valenční vibrace C=C vazby v methylnmethakrylátové skupině, 1700 a 1715 cm^{-1} valenční vibrace C=O vazby v MMA (nezpolymerovaný podíl), 1730 cm^{-1} valenční vibrace C=O vazby v PMMA (zpolymerovaný podíl).



Obr. 19: Vzorek polypropylenu s vrstvou AC4 na bázi TMSPM. Elektronový rastrovací mikroskop VEGA, sekundární elektrony, napětí 30 kV.



Obr. 20: Vzorek polypropylenu s vrstvou AC4 na bázi TMSPM. Elektronový rastrovací mikroskop VEGA, sekundární elektrony, napětí 30 kV.



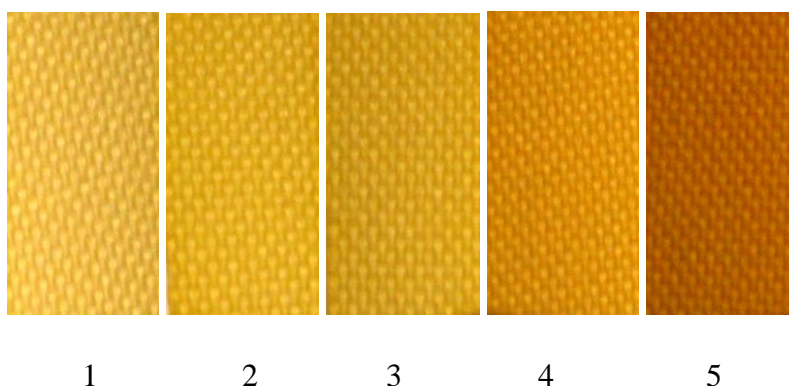
Obr. 21: Vzorek polypropylenu s vrstvou AC4 na bázi TMSPM. Elektronový rastrovací mikroskop VEGA, sekundární elektrony, napětí 30 kV.

4.2 Výsledky experimentů s různými barvivy

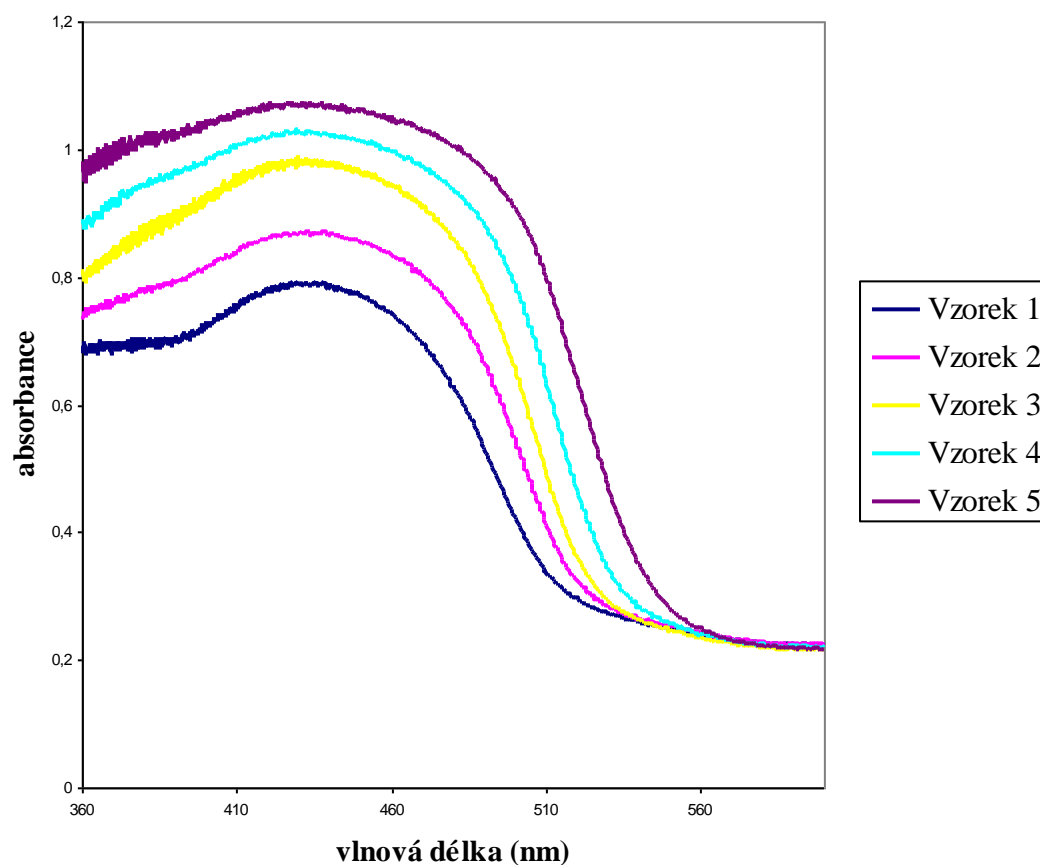
4.2.1 První série - Astrazon žlutý 5GL

Kationaktivní barvivo Astrazon žlutý 5GL bylo mikroenkapsulováno do hybridní vrstvy podle tab. 2. Obr. 22 představuje původní vzorky a graf 3 závislost absorpance na vlnové délce u původních vzorků. Stálost v praní představuje obr. 23, obr. 24 vzorky po sublimaci a obr. 25 vzorky po xenotestu. Tyto vzorky byly dále porovnávány s šedou stupnicí. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 4.

Původní vzorky:

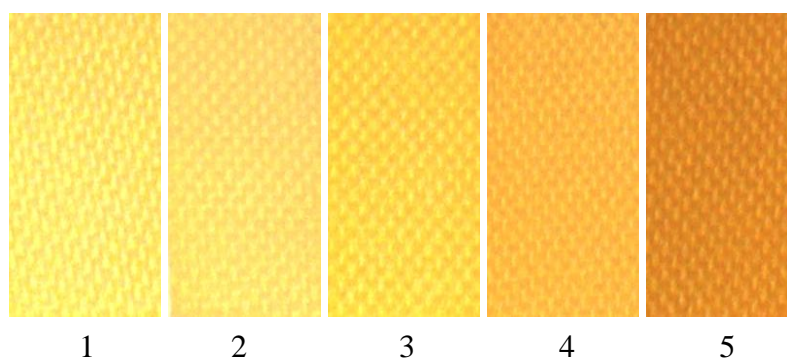


Obr. 22: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon žlutý 5GL, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a 5) je vzorek s nejvyšší koncentrací.



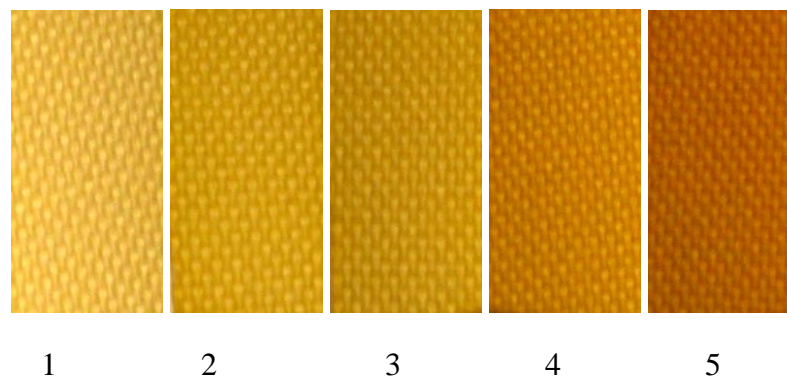
Graf 3: Závislost absorbance na vlnové délce pro vzorky 1. série s barvivem Astrazon žlutý 5GL.

Původní vzorky po praní:



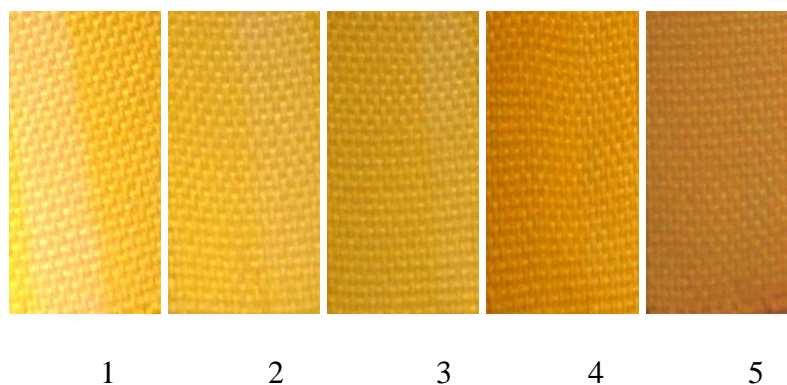
Obr. 23: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon žlutý 5GL po praní, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Praní probíhalo při 40 °C, poměr lázně byl 1 : 50, a byl použitý komerční prací prášek o koncentraci 5 g/l.

Původní vzorky po sublimaci:



Obr. 24: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon žlutý 5GL po sublimaci, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a 5) je vzorek s nejvyšší koncentrací. Sublimace probíhala při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny.

Původní vzorky po xenotestu:



Obr. 25: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon žlutý 5GL po xenotestu, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Xenotest probíhal po dobu 24 hodin.

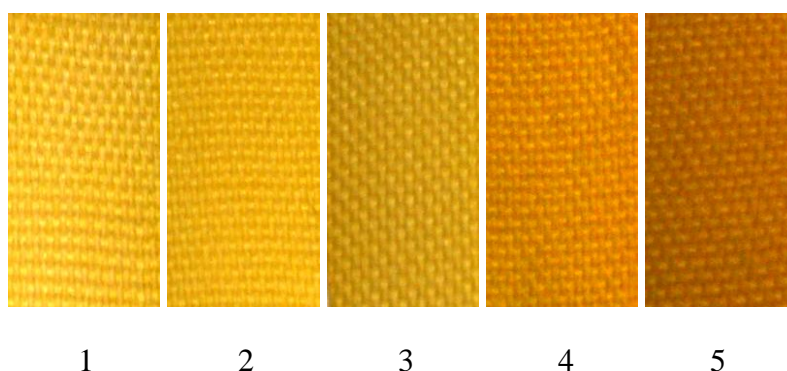
Tab. 4: Porovnávání vzorků s barvivem Astrazon žlutý 5GL po praní, sublimaci a xenotestu s šedou stupnicí.

č.vzorku	Hodnoty šedé stupnice		
	praní	sublimace	xenotest
1	1 - 2	5	1
2	3	5	2 - 3
3	4	5	3
4	4	5	3
5	4 - 5	5	4

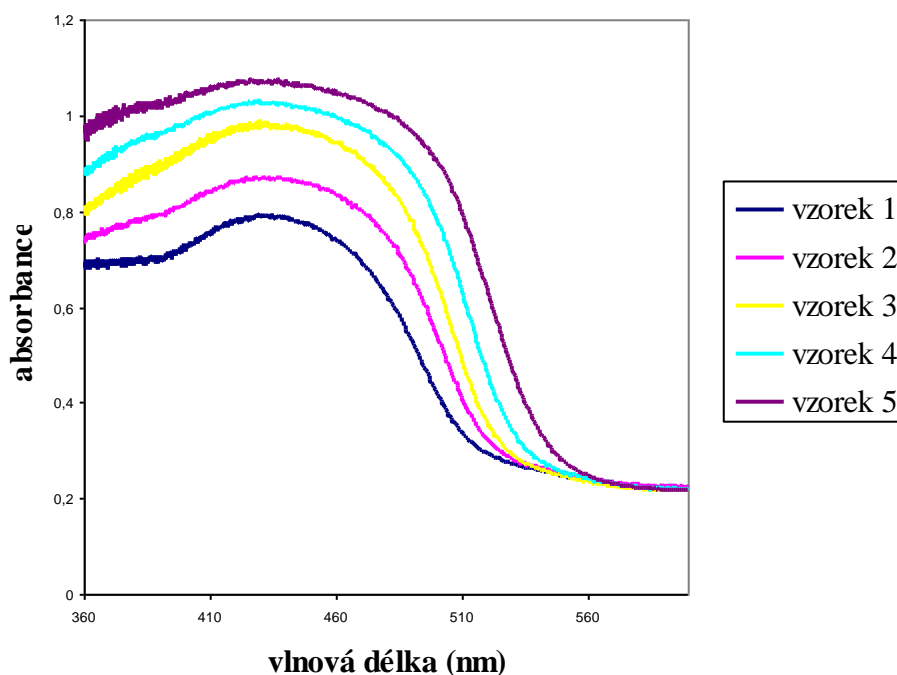
Z obr. 23 je zřetelné, že po praní má nejlepší stálost vzorek 5 a nejnižší stálost má vzorek 1. Obr. 24 představuje vzorky po sublimačním testu a je patrné, že po hodině sublimování vzorky odolaly teplotě 100 °C a nezměnily odstín. Vzorky po xenotestu jsou na obr. 25. Vzorek 5 má nejlepší stálost a opět nejnižší stálost má vzorek 1.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou:

Kationaktivní barvivo Astrazon žlutý 5GL bylo mikroenkapsulováno do hybridní vrstvy dle tab. 2. Obr. 26 představuje původní vzorky a graf 4 závislost absorbance na vlnové délce u původních vzorků. Stálost v praní představuje obr. 27, obr. 28 vzorky po sublimaci a obr. 29 vzorky po xenotestu. Plazmatická úprava se prováděla na upravených vzorcích z líce 1 minutu a z rubu také 1 minutu. Tyto vzorky byly dále porovnávány s šedou stupnicí. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 5.

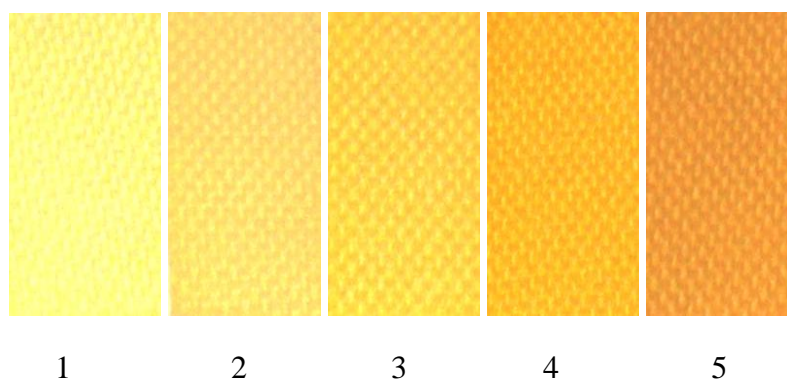


Obr. 26: Koncentrační řada vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon žlutý 5GL, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací.



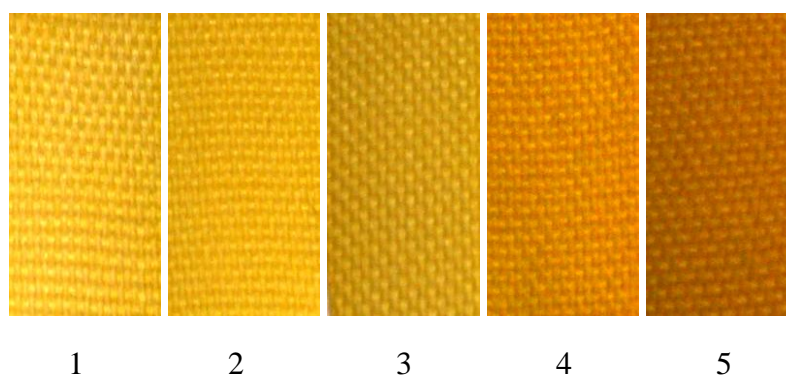
Graf 4: Závislost absorbance na vlnové délce pro vzorky 1. série s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon žlutý 5GL.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po praní:



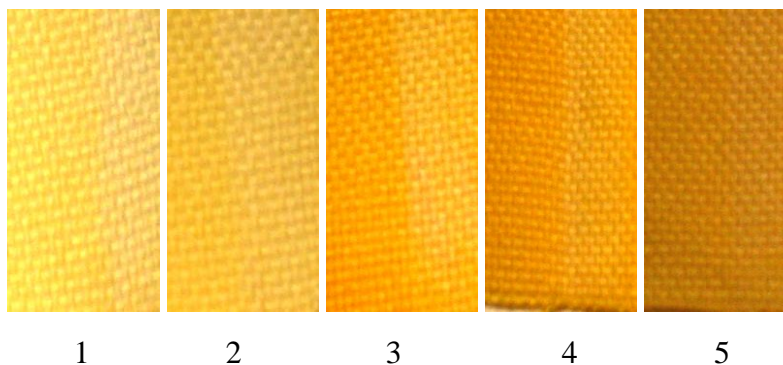
Obr. 27: Koncentrační řada původních vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon žlutý 5GL po praní, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Praní probíhalo při 40 °C, poměr lázně byl 1 : 50, a byl použitý komerční prací prášek o koncentraci 5 g/l.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po sublimaci:



Obr. 28: Koncentrační řada původních vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon žlutý 5GL po sublimaci, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Sublimace probíhala při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po xenotestu:



Obr. 29: Koncentrační řada původních vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon žlutý 5GL po xenotestu, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Xenotest probíhal po dobu 24 hodin.

Tab. 5: Porovnávání vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon žlutý 5GL po praní, sublimaci a xenotestu s šedou stupnicí.

č.vzorku	Hodnoty šedé stupnice		
	praní	sublimace	xenotest
1	1 - 2	5	1 - 2
2	3 - 4	5	2 - 3
3	4	5	3
4	4	5	3
5	3 - 4	5	3 - 4

Na vzorcích po praní (obr. 27) je vidět, že nejlepší stálost má vzorek 5 a nejnižší stálost má vzorek č 1, avšak oproti vzorkům, na kterých nebyla plazmatická úprava, není vidět žádný výrazný rozdíl. Na obr. 28 je patrné, že po hodině sublimování vzorky odolaly teplotě 100 °C a nezměnily odstín, rozdíly mezi vzorky upravenými plazmou a vzorky neupravenými nejsou patrné. Na vzorcích po xenotestu (obr. 29) je vidět, že vzorek 5 má nejlepší stálost. Rozdíly mezi vzorky upravenými plazmou a neupravenými opět nejsou patrné.

Při hodnocení stálostí byly dosaženy nejlepší výsledky při sublimačním testu, dále při stálosti v praní a nejhorší byly stálosti na světle. Vzorky, na které byl nanesen sol o

nejvyšší koncentraci barviva, nezměnily sytost vybarvení vůbec. Stálosti v sublimaci jsou tedy velmi dobré, stálost 5 podle šedé stupnice.

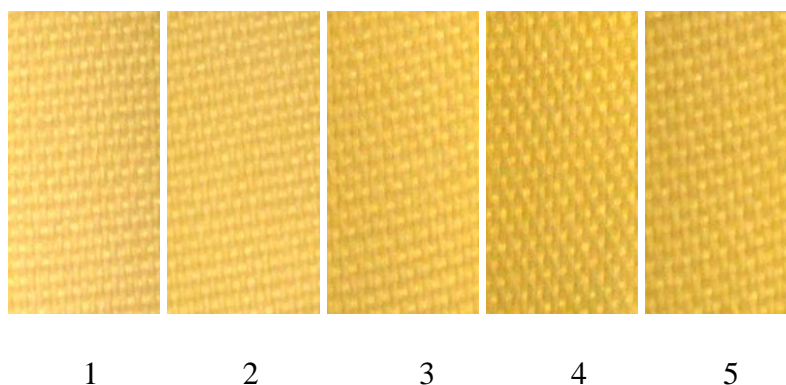
Nejlepší stálosti v praní měly vždy vzorky s nejvyšší koncentrací (stálost 3 - 4) a nejhorší stálosti bylo dosaženo u vzorků s nejnižší koncentrací (stálost 1 - 2). Při porovnání vzorků, které byly plazmaticky upraveny a vzorky bez této úpravy, nejsou žádné viditelné rozdíly, účinek plazmatické úpravy se tedy neprojevil.

Působením xenotestu došlo k degradaci barviva a vyblednutí vzorků. Samotná vrstva nechrání barvivo před UV zářením. Stálosti na světle jsou tedy nízké, nejlepší stálosti mají vzorky s nejvyšší koncentrací barviva (stálost 3 - 4) a nejhorší stálosti mají vzorky s nejnižší koncentrací barviva (stálost 1 - 2). Účinek plazmatické úpravy se neprojevil.

3.1.1 Druhá série – Astrazon žlutý 5GL

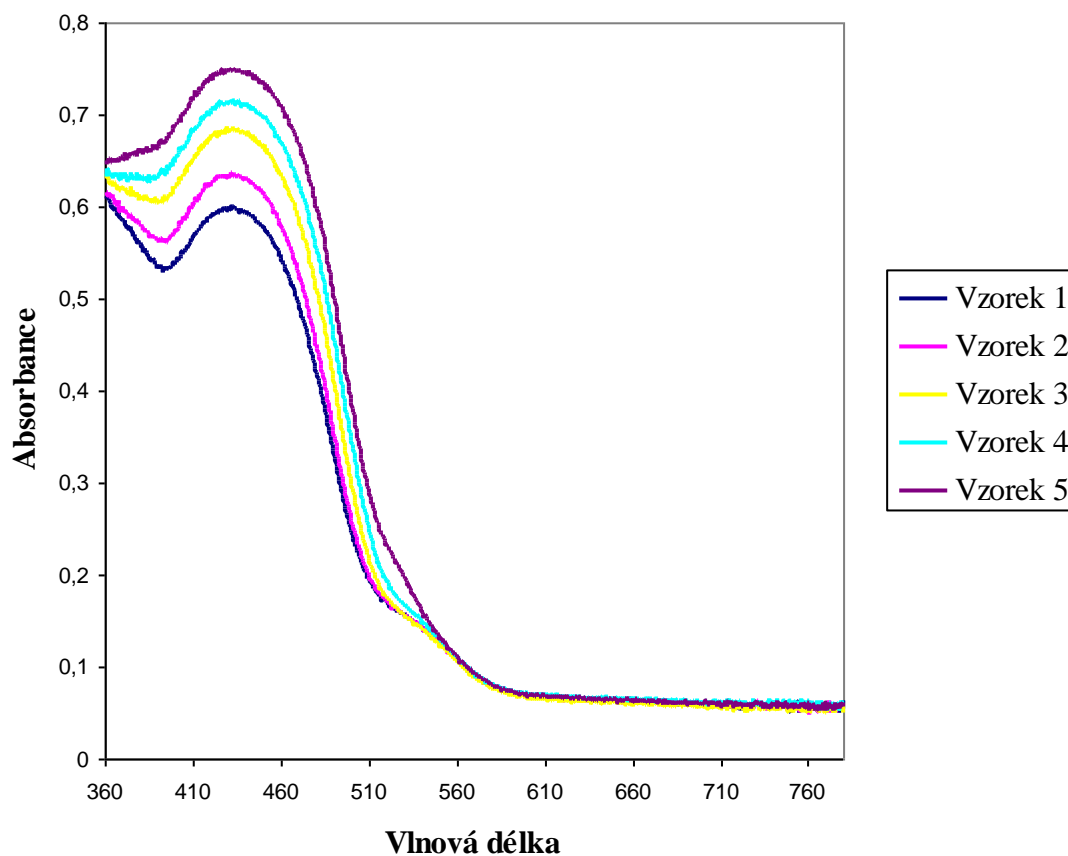
Kationaktivní barvivo Astrazon žlutý 5GL bylo mikroenkapsulováno do hybridní vrstvy podle tab. 3. Obr. 30 představuje původní vzorky a graf 5 závislost absorbance na vlnové délce u původních vzorků. Stálost v praní představuje obr. 31 a obr. 32 vzorky po sublimaci. Tyto vzorky byly dále porovnávány s šedou stupnicí. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 6.

Původní vzorky:



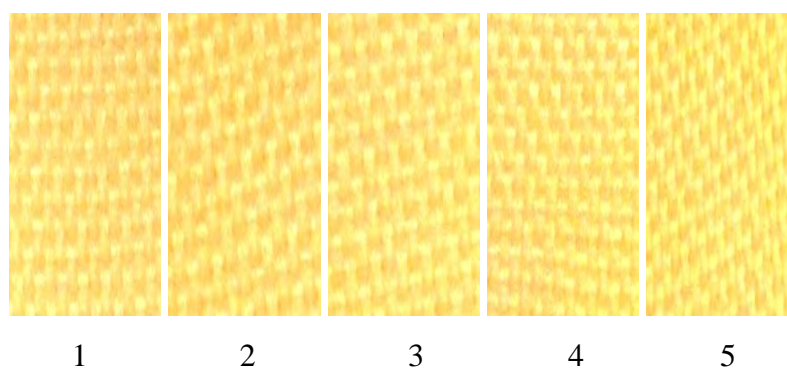
Obr. 30: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon žlutý 5GL, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a 5) je vzorek s nejvyšší koncentrací.

Z obr. 25 je zřetelné, že vzorky, které se připravovaly navážkou, mají lepší vybarvení oproti vzorkům, které se připravovaly ze zásobního roztoku.



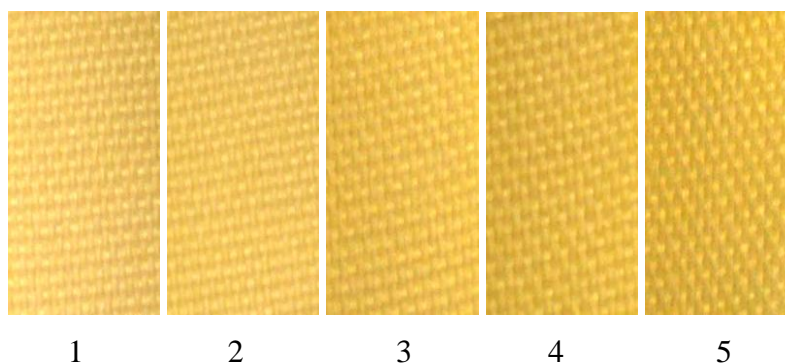
Graf 5: Závislost absorbance na vlnové délce pro vzorky 2. série s barvivem Astrazon žlutý 5GL.

Původní vzorky po prání:



Obr. 31: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon žlutý 5GL po prání, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Praní probíhalo při 40 °C, poměr lázně byl 1 : 50, a byl použitý komerční prací prášek o koncentraci 5 g/l.

Původní vzorky po sublimaci:



Obr. 32: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon žlutý 5GL po sublimaci, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a 5) je vzorek s nejvyšší koncentrací. Sublimace probíhala při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny.

Původní vzorky po xenotestu:

Vzorky po xenotestu působením světla ztratily veškerou svojí barevnost, proto je zde neuvádím. Stálosti na světle jsou tedy velmi nízké. Xenotest probíhal po dobu 24 hodin.

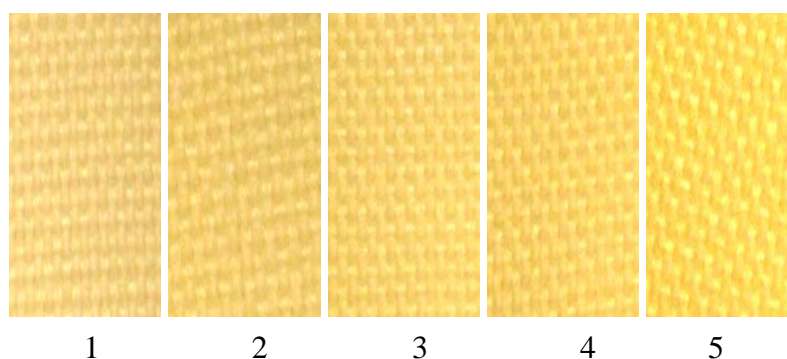
Tab. 6: Porovnávání vzorků s barvivem Astrazon žlutý 5GL po praní, sublimaci a xenotestu s šedou stupnicí.

č.vzorku	Hodnoty šedé stupnice		
	praní	sublimace	xenotest
1	1 - 2	4 - 5	1
2	2	5	1
3	2	5	1
4	2	5	1
5	2 - 3	5	1

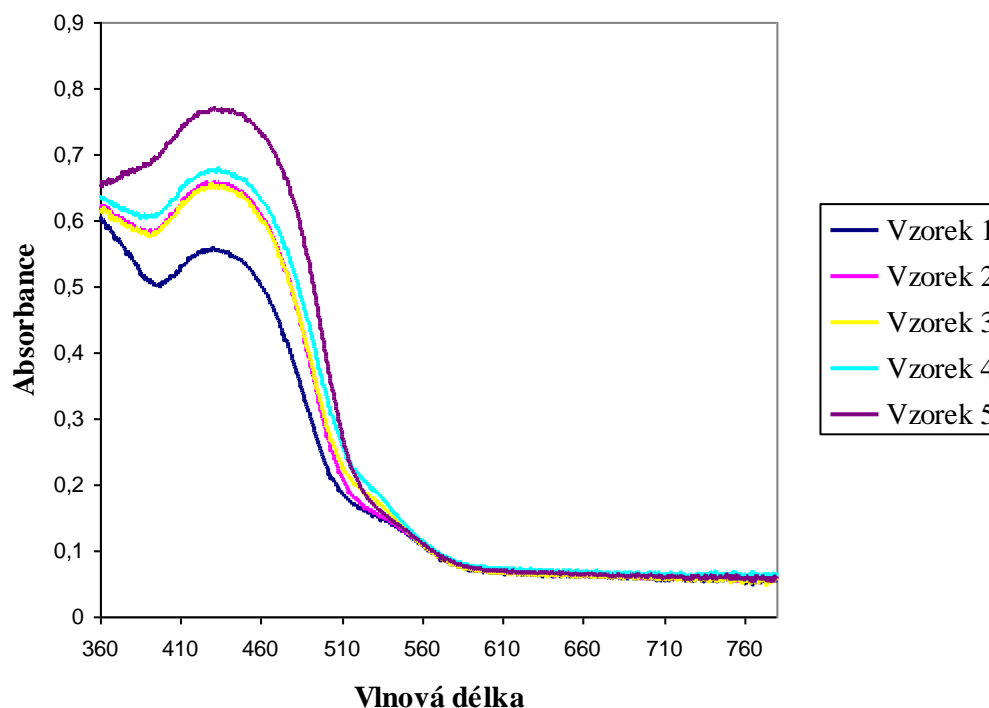
Po stálosti v praní (obr. 31) je vidět, že vybarvení všech 5. vzorků je přibližně stejné, tudíž stálost je nízká. Sublimační test je na obr. 32 a je patrné, že po hodině sublimování vzorky odolaly teplotě 100 °C a nezměnily odstín. Vzorky po xenotestu působením světla ztratily veškerou svojí barevnost, stálost na světle je tedy velmi nízká.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou:

Kationaktivní barvivo Astrazon žluť 5GL bylo mikroenkapsulováno do hybridní vrstvy dle tab. 3. Obr. 33 představuje původní vzorky a graf 6 závislost absorbance na vlnové délce u původních vzorků. Stálost v praní představuje obr. 34 a obr. 35 vzorky po sublimaci. Plazmatická úprava se prováděla na upravených vzorcích z líce 1 minutu a z rubu také 1 minutu. Tyto vzorky byly dále porovnávány s šedou stupnicí. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 7.

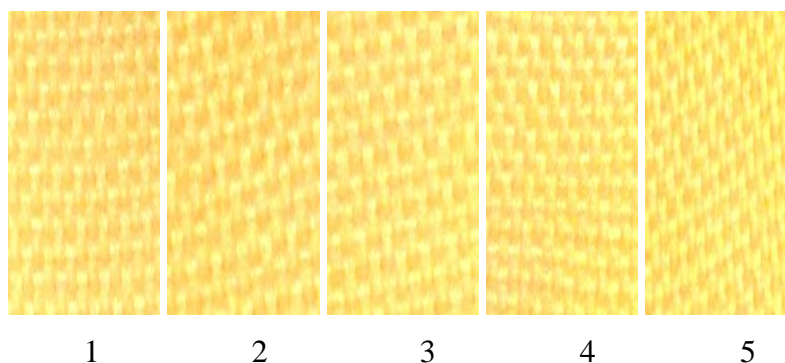


Obr. 33: Koncentrační řada vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon žluť 5GL, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací.



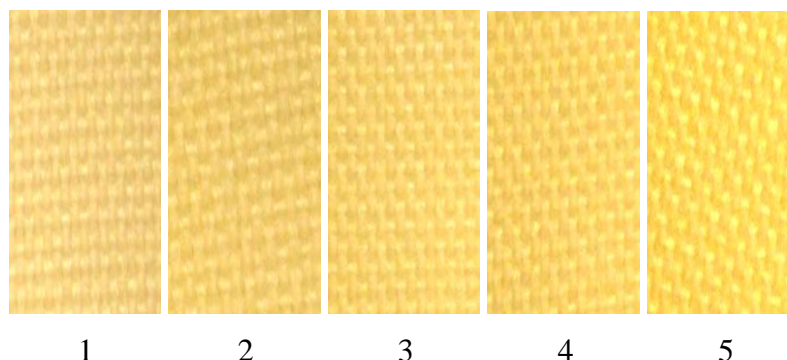
Graf 6: Závislost absorbance na vlnové délce pro vzorky 2. série s barvivem Astrazon žluť 5GL.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po praní:



Obr. 34: Koncentrační řada původních vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon žlutý 5GL po praní, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Praní probíhalo při 40 °C, poměr lázně byl 1 : 50, a byl použitý komerční prací prášek o koncentraci 5 g/l.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po sublimaci:



Obr. 35: Koncentrační řada původních vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon žlutý 5GL po sublimaci, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Sublimace probíhala při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po xenotestu:

Vzorky po xenotestu působením světla ztratily veškerou svojí barevnost, proto je zde neuvádím. Stálosti na světle jsou velmi nízké. Xenotest probíhal po dobu 24 hodin.

Tab. 7: Porovnávání vzorků po praní, sublimaci a xenotestu s šedou stupnicí.

č.vzorku	Hodnoty šedé stupnice		
	praní	sublimace	xenotest
1	1 - 2	4 - 5	1
2	1 - 2	5	1
3	2	5	1
4	2	5	1
5	2 - 3	5	1

Po stálosti v praní (obr. 34) je vidět, že vybarvení všech 5. vzorků je přibližně stejné, tudíž stálost je nízká. Plazmatická úprava stálost neovlivnila. Sublimační test je na obr. 35 a je patrné, že po hodině sublimování vzorky odolaly teplotě 100 °C a nezměnily odstín. Vzorky po xenotestu působením světla ztratily veškerou svojí barevnost, stálost na světle je tedy velmi nízká.

Při hodnocení stálostí byly dosaženy nejlepší výsledky při sublimačním testu, dále při stálosti v praní a nejhorší byly stálosti na světle. Vzorky, na které byl nanesen sol o nejvyšší koncentraci barviva, nezměnily sytost vybarvení vůbec. Stálosti v sublimaci jsou tedy velmi dobré, stupeň 5 podle šedé stupnice. Vyjimka je vzorek 1, tedy vzorek s nejnižší koncentrací barviva, jeho stálost je 4.

Nejlepší stálosti v praní měly vždy vzorky s nejvyšší koncentrací (stálost 3) a nejhorší stálosti bylo dosaženo u vzorku s nejnižší koncentrací (stálost 1 – 2). Při porovnání vzorků, které byly plazmaticky upraveny a vzorky bez této úpravy, nejsou žádné viditelné rozdíly, účinek plazmy se tedy neprojevil.

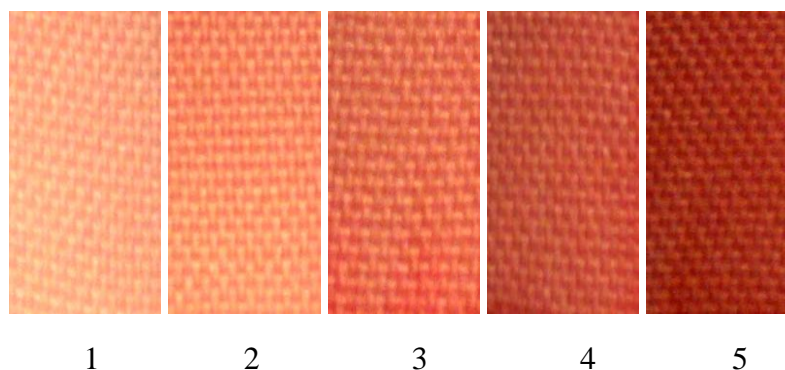
Působením xenotestu došlo k úplné degradaci barviva a vyblednutí vzorků. Samotná vrstva nechrání barvivo před UV zářením. Stálosti na světle této série jsou tedy velmi nízké (stálost 1)

Při srovnání série 1 a série 2 je ihned zřetelné, že série 1 má mnohem lepší vybarvení i stálosti.

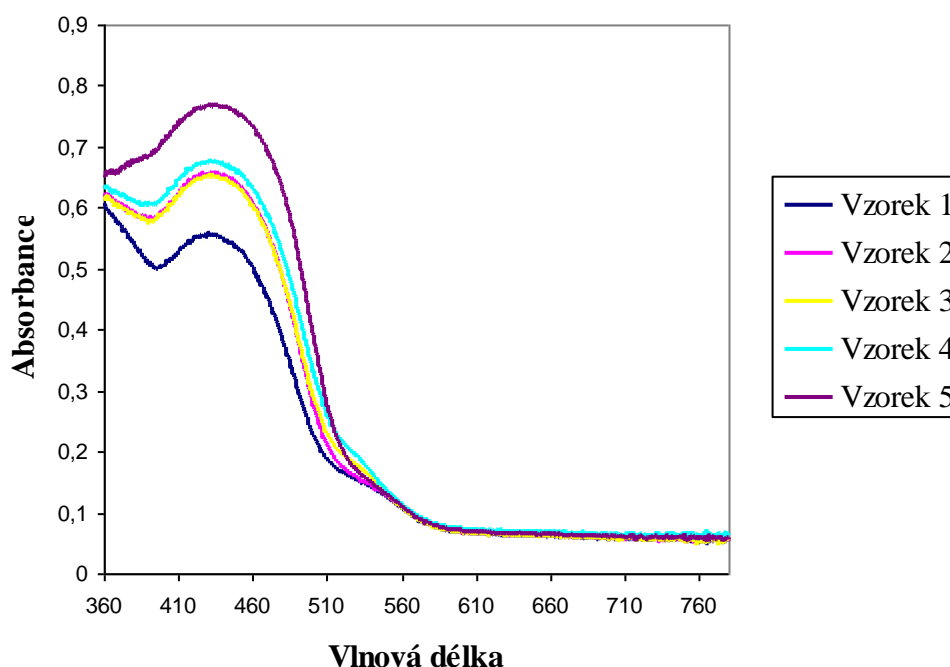
3.1.2 Třetí série – Astrazon červen F3BL

Kationaktivní barvivo Astrazon červen F3BL bylo mikroenkapsulováno do hybridní vrstvy podle tab. 3. Obr. 36 představuje původní vzorky a graf 7 závislost absorbance na vlnové délce u původních vzorků. Stálost v praní představuje obr. 37, obr. 38 vzorky po sublimaci a obr. 39 vzorky po xenotestu. Tyto vzorky byly dále porovnávány s šedou stupnicí. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 8.

Původní vzorky:

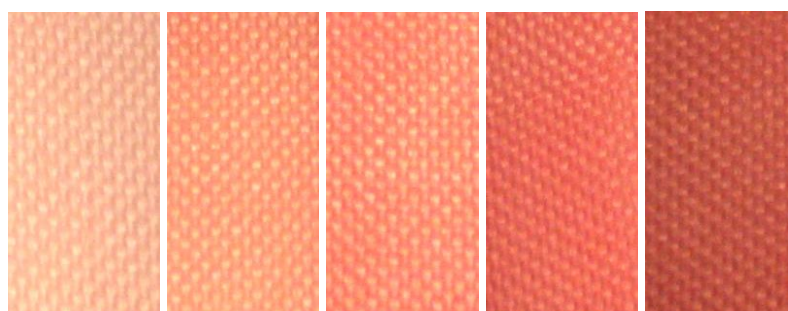


Obr. 36: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon červen F3BL, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a 5) je vzorek s nejvyšší koncentrací.



Graf 7: Závislost absorbance na vlnové délce pro vzorky 3. série s barvivem Astrazon červen F3BL.

Původní vzorky po praní:



1

2

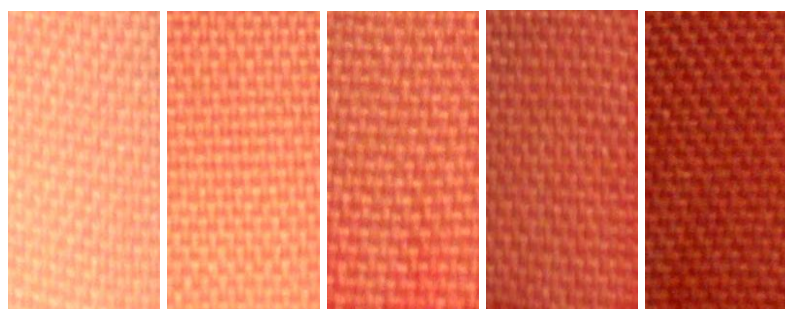
3

4

5

Obr. 37: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon červen F3BL po praní, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Praní probíhalo při 40 °C, poměr lázně byl 1 : 50, a byl použitý komerční prací prášek o koncentraci 5 g/l.

Původní vzorky po sublimaci:



1

2

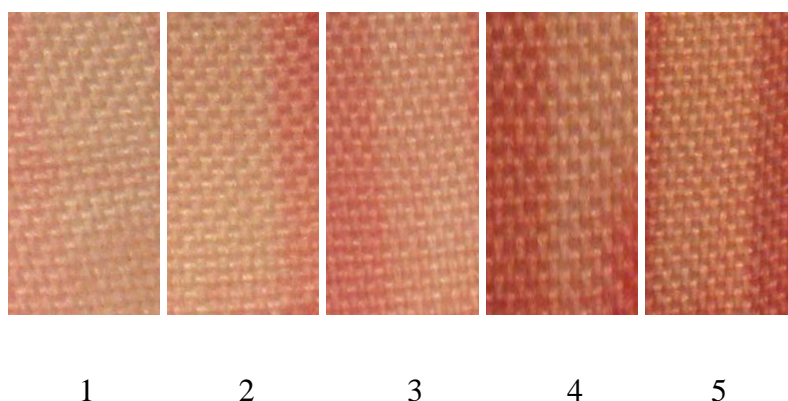
3

4

5

Obr. 38: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon červen F3BL po sublimaci, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a 5) je vzorek s nejvyšší koncentrací. Sublimace probíhala při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny.

Původní vzorky po xenotestu:



Obr. 39: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon červeň F3BL po xenotestu, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Xenotest probíhal po dobu 24 hodin.

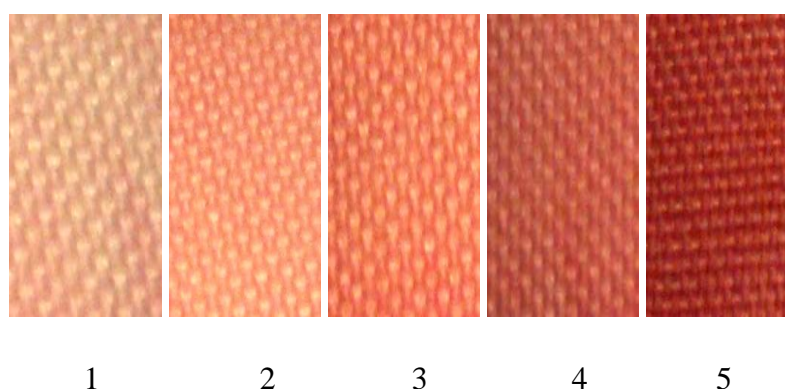
Tab. 8: Porovnávání vzorků s barvivem Astrazon červeň F3BL po praní, sublimaci a xenotestu s šedou stupnicí.

č.vzorku	Hodnoty šedé stupnice		
	praní	sublimace	xenotest
1	2	4 - 5	1
2	2 - 3	5	1
3	3	5	1 - 2
4	3	5	1 - 2
5	3	5	2

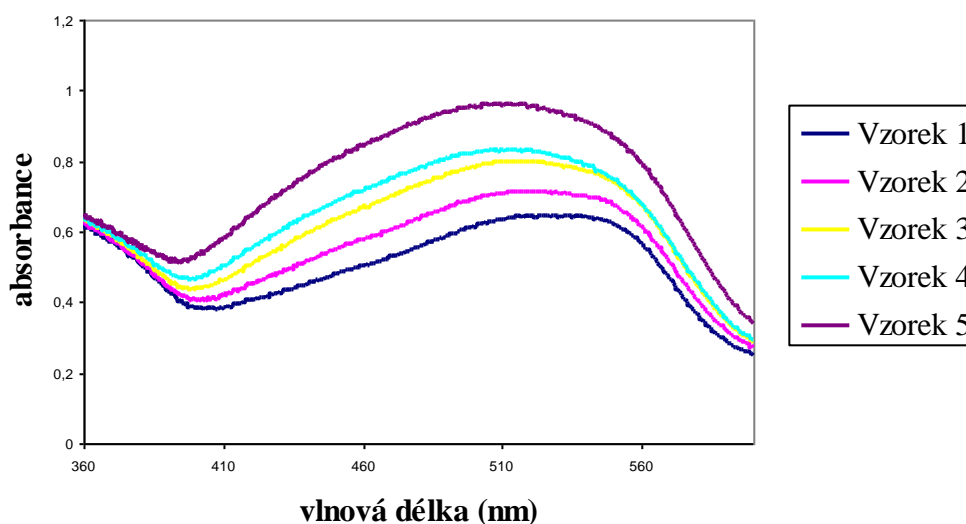
Při hodnocení stálosti v praní (obr. 32) má nejlepší stálost má vzorek 5 a nejnižší stálosti mají vzorky 1 a 2. Vzorky po sublimaci jsou na obr. 33 a je vidět, že po hodině sublimování vzorky odolaly teplotě 100 °C a nezměnily odstín. Vzorky po xenotestu jsou na obr. 34. Stálosti jsou nízké.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou:

Kationaktivní barvivo Astrazon červeň F3BL bylo mikroenkapsulováno do hybridní vrstvy dle tab. 3. Obr. 40 představuje původní vzorky a graf 8 závislost absorpance na vlnové délce u původních vzorků. Stálost v praní představuje obr. 41, obr. 42 vzorky po sublimaci a obr. 43 vzorky po xenotestu. Plazmatická úprava se prováděla na upravených vzorcích z líce 1 minutu a z rubu také 1 minutu. Tyto vzorky byly dále porovnávány s šedou stupnicí. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 9.

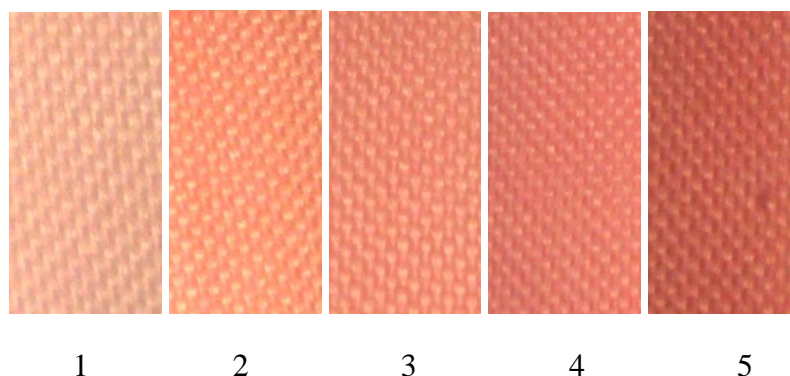


Obr. 40: Koncentrační řada vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon červeň F3BL, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací.



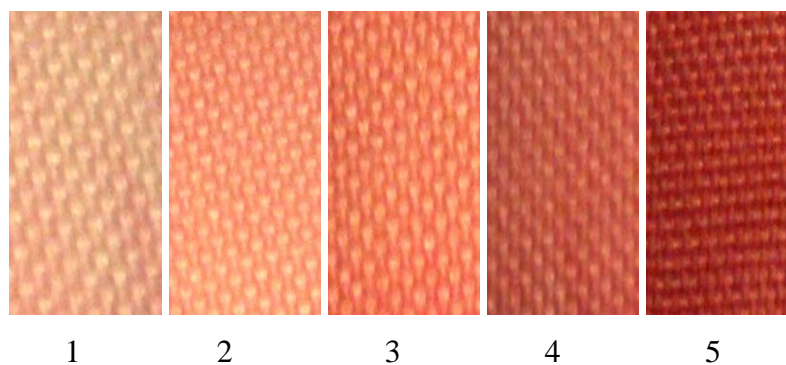
Graf 8: Závislost absorpance na vlnové délce pro vzorky 3. série s barvivem Astrazon červeň F3BL.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po praní:



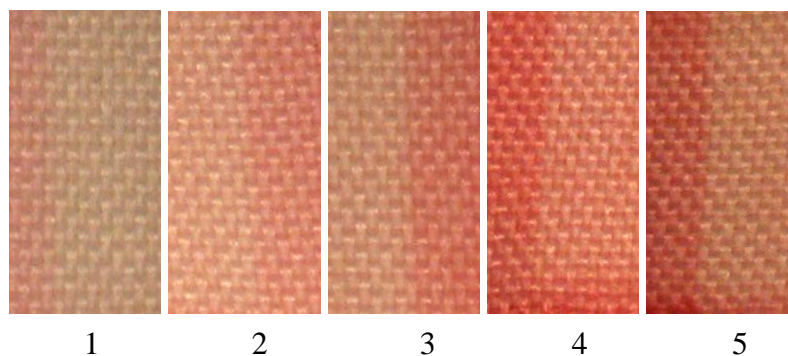
Obr. 41: Koncentrační řada původních vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon červen F3BL po praní, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Praní probíhalo při 40 °C, poměr lázně byl 1 : 50, a byl použitý komerční prací prášek o koncentraci 5 g/l.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po sublimaci:



Obr. 42: Koncentrační řada původních vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon červen F3BL po sublimaci, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Sublimace probíhala při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po xenotestu:



Obr. 43: Koncentrační řada původních vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon červeň F3BL po xenotestu, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Xenotest probíhal po dobu 24 hodin.

Tab. 9: Porovnávání vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon červeň F3BL po praní, sublimaci a xenotestu s šedou stupnicí.

č.vzorku	Hodnoty šedé stupnice		
	praní	sublimace	xenotest
1	2	4 - 5	1
2	2 - 3	5	1
3	3	5	1
4	3	5	1 - 2
5	3 - 4	5	2

Při hodnocení stálosti v praní (obr. 41) má nejlepší stálost má vzorek 5 a nejnižší stálosti mají vzorky 1 a 2. Při srovnání se vzorky, na kterých nebyla plazmatická úprava, není vidět žádný výrazný rozdíl. Vzorky po sublimaci jsou na obr. 42 a je vidět, že po hodině sublimování vzorky odolaly teplotě 100 °C a nezměnily odstín, rozdíly mezi vzorky upravené plazmou a vzorky neupravenými nejsou patrné. Vzorky po xenotestu jsou na obr. 43. Stálosti jsou nízké. Rozdíly mezi vzorky upravenými plazmou a neupravenými nejsou patrné.

Při hodnocení stálostí byly dosaženy nejlepší výsledky při sublimačním testu, dále při stálosti v praní a nejhorší byly stálosti na světle. Vzorky, na které byl nanesen sol o nejvyšší koncentraci barviva, nezměnily sytost vybarvení vůbec. Stálosti v sublimaci jsou tedy velmi dobré, stálost 5 podle šedé stupnice.

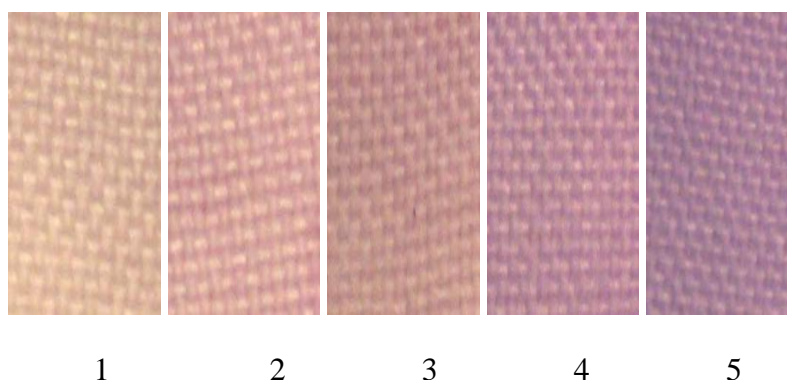
Nejlepší stálosti v praní měly vždy vzorky s nejvyšší koncentrací (stálost 3 - 4) a nejhorší stálosti bylo dosaženo u vzorku s nejnižší koncentrací (stálost 1 – 2). Při porovnání vzorků, které byly plazmaticky upraveny a vzorky bez této úpravy, nejsou žádné viditelné rozdíly, účinek plazmy se tedy neprojevil.

Působením xenotestu došlo k degradaci barviva a vyblednutí vzorků. Samotná vrstva nechrání barvivo před UV zářením. Stálosti na světle jsou tedy nízké, nejhorší stálosti mají vzorky s nejnižší koncentrací barviva (stálost 1). Účinek plazmy se neprojevil.

3.1.3 Čtvrtá série – Astrazon violet' F3L

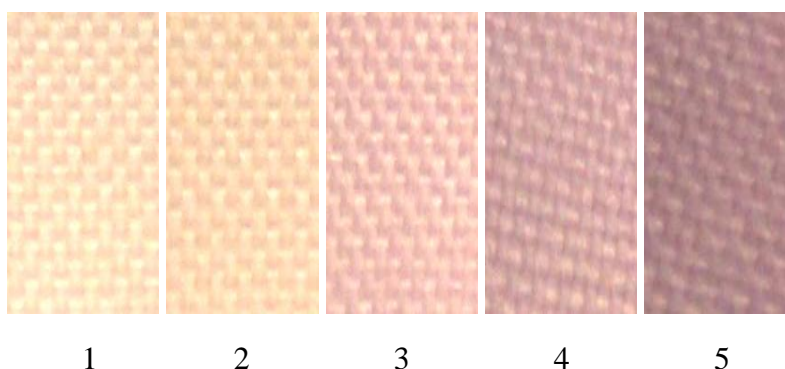
Kationaktivní barvivo Astrazon violet' F3L bylo mikroenkapsulováno do hybridní vrstvy podle tab. 3. Grafy závislosti absorbance záření ve viditelné oblasti na vlnové délce nejsou uvedeny, protože vzorky byly nepravidelně zbarveny a nebyly získány reprodukovatelné výsledky. Obr. 44 představuje původní vzorky. Stálost v praní představuje obr. 45 a obr. 46 vzorky po sublimaci. Tyto vzorky byly dále porovnávány s šedou stupnicí. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 10.

Původní vzorky:



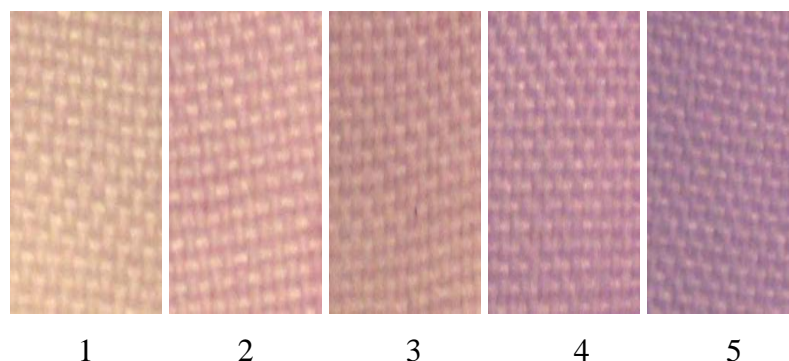
Obr. 44: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon violet' F3L, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a 5) je vzorek s nejvyšší koncentrací.

Původní vzorky po praní:



Obr. 45: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon violet' F3L po praní, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Praní probíhalo při 40 °C, poměr lázně byl 1 : 50, a byl použitý komerční prací prášek o koncentraci 5 g/l.

Původní vzorky po sublimaci:



Obr. 46: Koncentrační řada původních vzorků s barvivem Astrazon violet F3L po sublimaci, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a 5) je vzorek s nejvyšší koncentrací. Sublimace probíhala při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny.

Původní vzorky po xenotestu:

Vzorky po xenotestu působením světla ztratily veškerou svojí barevnost, proto je zde neuvádím. Stálosti na světle jsou velmi nízké. Xenotest probíhal po dobu 24 hodin.

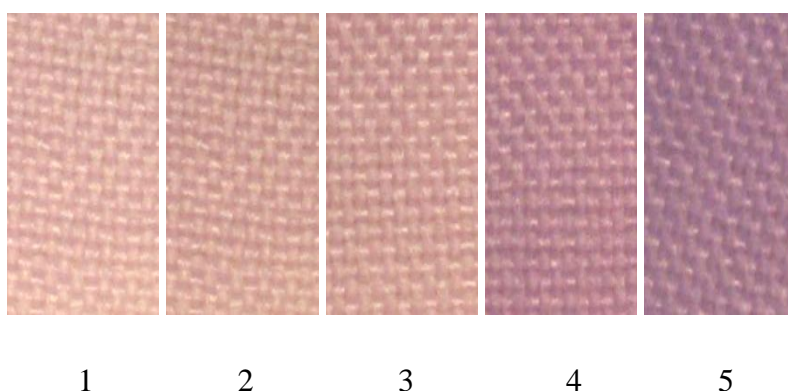
Tab. 10: Porovnávání vzorků s barvivem Astrazon violet F3L po praní, sublimaci a xenotestu s šedou stupnicí.

č.vzorku	Hodnoty šedé stupnice		
	praní	sublimace	xenotest
1	1	4 - 5	1
2	1 - 2	4 - 5	1
3	2	5	1
4	2 - 3	5	1
5	3	5	1

Při hodnocení stálosti v praní (obr. 45) má nejlepší stálost má vzorek 5 a nejnižší stálosti mají vzorky 1 a 2. Vzorky po sublimaci jsou na obr. 46 a je vidět, že po hodině sublimování vzorky odolaly teplotě 100 °C a téměř nezměnily odstín. Vzorky po xenotestu působením světla ztratily veškerou svojí barevnost, stálosti jsou tedy velmi nízké.

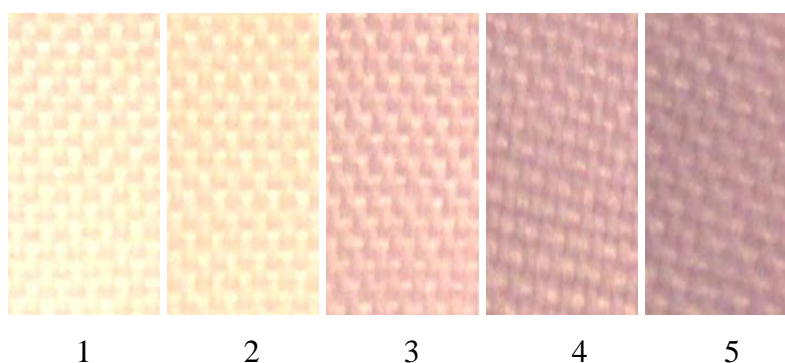
Původní vzorky s plazmatickou úpravou:

Kationaktivní barvivo Astrazon violeť F3L bylo mikroenkapsulováno do hybridní vrstvy dle tab. 3. Grafy závislosti absorpance záření ve viditelné oblasti na vlnové délce nejsou uvedeny, protože vzorky byly nepravidelně zbarveny a nebyly získány reprodukovatelné výsledky. Obr. 47 představuje původní vzorky. Stálost v praní představuje obr. 48 a obr. 49 vzorky po sublimaci. Plazmatická úprava se prováděla na upravených vzorcích z líce 1 minutu a z rubu také 1 minutu. Tyto vzorky byly dále porovnávány s šedou stupnicí. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 11.



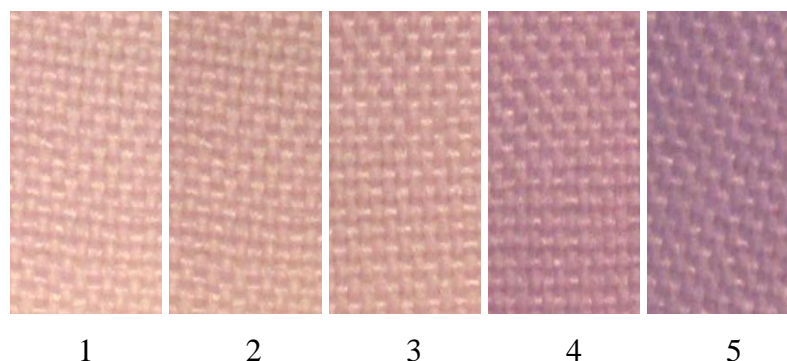
Obr. 47: Koncentrační řada vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon violeť F3L, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po praní:



Obr. 48: Koncentrační řada původních vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon violeť F3L po praní, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Praní probíhalo při 40 °C, poměr lázně byl 1 : 50, a byl použitý komerční prací prášek o koncentraci 5 g/l.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po sublimaci:



Obr. 49: Koncentrační řada původních vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon violet F3L po sublimaci, kde 1) je vzorek s nejnižší koncentrací a vzorek 5) je s nejvyšší koncentrací. Sublimace probíhala při teplotě 100 °C po dobu jedné hodiny.

Původní vzorky s plazmatickou úpravou po xenotestu:

Vzorky po xenotestu působením světla ztratily veškerou svojí barevnost, proto je zde neuvádím. Stálosti na světle jsou velmi nízké. Xenotest probíhal po dobu 24 hodin.

Tab. 11: Porovnávání vzorků s plazmatickou úpravou a barvivem Astrazon violet F3L po praní, sublimaci a xenotestu s šedou stupnicí.

č.vzorku	Hodnoty šedé stupnice		
	praní	sublimace	xenotest
1	1	4 - 5	1
2	1	4 - 5	1
3	2	5	1
4	2 - 3	5	1
5	3	5	1

Při hodnocení stálosti v praní (obr. 48) má nejlepší stálost má vzorek 5 a nejnižší stálosti mají vzorky 1 a 2. Při srovnání se vzorky, na kterých nebyla plazmatická úprava, není vidět žádný výrazný rozdíl. Vzorky po sublimaci jsou na obr. 49 a je vidět, že po hodině sublimování vzorky odolaly teplotě 100 °C a téměř nezměnily odstín,

rozdíly mezi vzorky upravené plazmou a vzorky neupravenými nejsou patrné. Vzorky po xenotestu působením světla ztratily veškerou svojí barevnost, stálosti jsou tedy velmi nízké.

Při hodnocení stálostí byly dosaženy nejlepší výsledky při sublimačním testu, dále při stálosti v praní a nejhorší byly stálosti na světle. Vzorky, na které byl nanesen sol o nejvyšší koncentraci barviva, nezměnily sytost vybarvení vůbec. Stálosti v sublimaci jsou tedy velmi dobré, stupeň 5 podle šedé stupnice. Vyjimka je vzorek 1 a 2 tedy vzorek s nejnižší koncentrací barviva, jeho stálost je 4 - 5.

Nejlepší stálosti v praní měly vždy vzorky s nejvyšší koncentrací (stálost 3) a zbylé 4 vzorky měly stálosti špatné (stálosti 1 – 2). Při porovnání vzorků, které byly plazmaticky upraveny a vzorky bez této úpravy, nejsou žádné viditelné rozdíly, účinek plazmy se tedy neprojevil.

Působením xenotestu došlo k úplné degradaci barviva a vyblednutí vzorků. Samotná vrstva nechrání barvivo před UV zářením. Stálosti na světle této série jsou tedy velmi nízké (stálost 1).

4.3 Porovnání barviv

K mikroenkapsulaci byla využita astrazonová kationaktivní barviva. Během testování se však zjistilo, že ne všechna zvolená barviva jsou k mikroenkapsulaci vhodná. Nízkou stálostí a vysokou vyluhovatelností se vyznačovalo barvivo Astrazon violet F3L, naopak barviva Astrazon žlutý 5GL a Astrazon červený F3BL bylo možno bez problému v různých odstínech nanést. Důvodem rozdílů v pevnosti vazby různých astrazonových barviv v hybridní vrstvě jsou pravděpodobně strukturní a sterické rozdíly v molekulách barviv. Ze struktury barviv (obr. 10 až 15) však nelze dělat jednoznačné závěry a bude nutné vyzkoušet stálost dalších barviv k získání upřesňujících informací.

5 ZÁVĚR

Během experimentu se podařilo úspěšně připravit hybridní anorganicko-organickou vrstvu na polypropylenovou tkaninu se třemi druhy mikroenkapsulovaných kationaktivních barviv. Podle snímků z rastrovacího mikroskopu je vrstva vytvořená na vláknech přize kvalitní a pouze místy tvoří hybridní vrstva můstky mezi vlákny.

U hybridní vrstvy s mikroenkapsulovaným kationaktivním barvivem Astrazon žlutý 5GL byla zjištěna dobrá stálost při sublimačním testu a dále při praní. Stálosti při xenotestu však byly špatné.

Obdobně hybridní vrstva s mikroenkapsulovaným barvivem Astrazon červený F3BL měla dobrou stálost při sublimačním testu a dále při praní. Stálosti při xenotestu však byly také špatné.

Hybridní vrstva s mikroenkapsulovaným barvivem Astrazon violet F3L měla ze všech barviv nejhorší stálosti ve všech testech. Zvláště výsledky po xenotestu byly velmi špatné.

Nízkou stálost mikroenkapsulovaných barviv v hybridní vrstvě lze připsat faktu, že vlastní hybridní vrstva UV záření propouští. Pro zvýšení stálosti mikroenkapsulovaných barviv v hybridní vrstvě by proto bylo nutné do vrstvy přidat látky chránící proti UV záření (UV filtry).

Při porovnání vzorků s plazmatickou úpravou a vzorků bez této úpravy nejsou vidět žádné rozdíly. Plazmatická úprava se tedy prakticky neprojevila.

Pro případné navazující DP doporučuji vyzkoušet více druhů kationaktivních barviv na dalších materiálech (přírodní vlákna, syntetická vlákna) a rozšířit testy stálosti. Pro zvýšení stability barviv ve vrstvě při xenotestu doporučuji do solu přidat látky absorbující UV záření (UV filtry).

6 LITERATURA

- [1] Schroeder, H.: *Optica Acta* **9**, 1962, s. 249.
- [2] Secrist, D. R., Mackenzie, J. D.: In: *Modern aspects of the vitreous state*. Butterworths, London 1969, s. 149.
- [3] Abušinov, A.: *Sklář a keramik* **52**, 2002, s. 7.
- [4] Mazdiyasi, K. S., Lunch, C. T.: *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 1965, s. 372.
- [5] Dislich, H.: *Glastechn. Ber.* **44**, 1971, s. 1.
- [6] Exnar, P.: *Metoda sol gel*. [skripta.] Liberec, Technická universita v Liberci 2006. ISBN 80-7372-063-9.
- [7] Chemat group. [cit. 2009-04-20]. Dostupný na WWW:
<http://www.chemat.com/html/solgel.html>.
- [8] Plško, A., Exnar, P.: *Silikáty* **33**, 1989, s. 69.
- [9] Mehrotra, R. C.: *J. Non-Cryst. Solids* **121**, 1990, s. 1.
- [10] Sol- Gel summer school, Seefeld, september 2006. Hybrid Materials.
- [11] Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol Gel Science*. In: *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, London, 1990, s. 32.
- [12] Seddon, A.B. a kol.: *J.Sol-gel Sci.Technol.* **2**, 1994, s. 181.
- [13] Hanušová, P.: *Příprava anorganicko-organických vrstev typu ormocer na textilní substráty*. [Diplomová práce.] Liberec, Technická universita v Liberci 2009.
- [14] *Organic-Inorganic Monomers*. [cit. 2009-04-20]. Dostupný na WWW:
www.psrc.usm.edu/mauritz/nano2.html.
- [15] Mmspektrum. [cit. 2009-03-27]. Dostupný na WWW:
<<http://www.mmspektrum.com/clanek/nove-typy-povlaku-umi-zazraky>>.
- [16] Haas, K.H.: *Current Opinion Solid State Mat. Sci.* **4**, 1999, s. 571.
- [17] Haas, K.H.: *Surface Coatings Technol.* **111**, 1999, s. 72.
- [18] Cheng, T. a kol.: *Textile Research J.* **77**, 2007, s. 923.
- [19] Hejduková, E.: *Netradiční povrchové úpravy polymerů*. [Diplomová práce.] Liberec, Technická universita v Liberci 2005.
- [20] Chou, T., P., Cao, G.: *J. Sol-Gel Science Technol.* **27**, 2003, s. 31.
- [21] Wiener, J., Dembický, J., Dvořáková, E.: *Enkapsulace v textilní technologii*. [cit. 2010-05-05]. Dostupný na WWW:
<http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/publikace/enkap.pdf>.

- [22] Arshady, R.: Definitions, nomenclature and terminology. In: Microspheres, Microcapsules and Liposomes, MML Series, Vol 1, Citus Books, London 1999, s. 55-81.
- [23] Mikhalovsky, S. V.: Microspheres for hemoperfusion and extracorporeal therapy. In: Microspheres, Microcapsules and Liposomes, MML Series, Vol 2, Citus Books, London 1999, s. 133-169.
- [24] Microcapules and enkapsulation. [cit. 2009-04-20]. Dostupný na WWW: www.microcapulesandenkapsulation.com/ipdata/ar6=79.
- [25] Kohtreiber, W. M., Lanza, R. P., Chick, W. L. (Eds): Cell Encapsulation Technology and Therapeutics, Boston, Berhouse 1999.
- [26] Technology microcapules. [cit. 2009-04-20]. Dostupný na WWW: www.technologymicrocapules.com/pdf/dsr=36.
- [27] Boudhani H., Giroud S., Vroman I., Mircoencapsulation of ammonium phosphate: fire retardants properties for textile, Word Textile Konfernce – 4th AUTEX Conference, Roubaix, 22. – 24. červen 2004.
- [28] Arshady, R., George, M. H.: Suspension, dispersion and interfacial polycondensation, Polym. Eng. Sci. **33**, 1993, s. 865.
- [29] Používané technologie - extruze. [cit. 2010-05-05]. Dostupný na WWW:<http://www.bonavita.cz/page.php?cid=103&lang=3>.
- [30] Extruze. [cit. 2010-05-05]. Dostupný na WWW: <http://www.jk-machinery.cz/100/extruze---potravinarske-a-krmivarske-linky/>.
- [31] Die Extrusion. [cit. 2010-05-05]. Dostupný na WWW: www.brace.de.
- [32] Microencapsulation. [cit. 2009-04-20]. Dostupný na WWW: www.encap.com/proces.htm.
- [33] Grégr, J.: interní sdělení.
- [34] Textilie – Zkoušky stálobarevnosti – Část C06: Stálobarevnost v domácím a komerčním praní. ČSN EN ISO 105-C06 (80 0123), září 1998.
- [35] Textilie – Zkoušky stálobarevnosti – Část P01: Stálobarevnost v suchém teple. ČSN EN ISO 105-P01 (80 0149), září 1996.
- [36] Textilie – Zkoušky stálobarevnosti – Část B02: Stálobarevnost na umělém světle: zkouška s xenonovou výbojkou. ČSN EN ISO 105-B02 (80 0147), květen 2000.
- [37] Infračervená spektroskopie. [cit. 2009-04-13]. Dostupný na WWW: <http://lms.vscht.cz/>.

- [38] Rastrovací elektronový mikroskop jako prostředek moderní výuky v oboru textilním. [cit. 2009-04-13]. Dostupný na WWW:
<<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem>>.